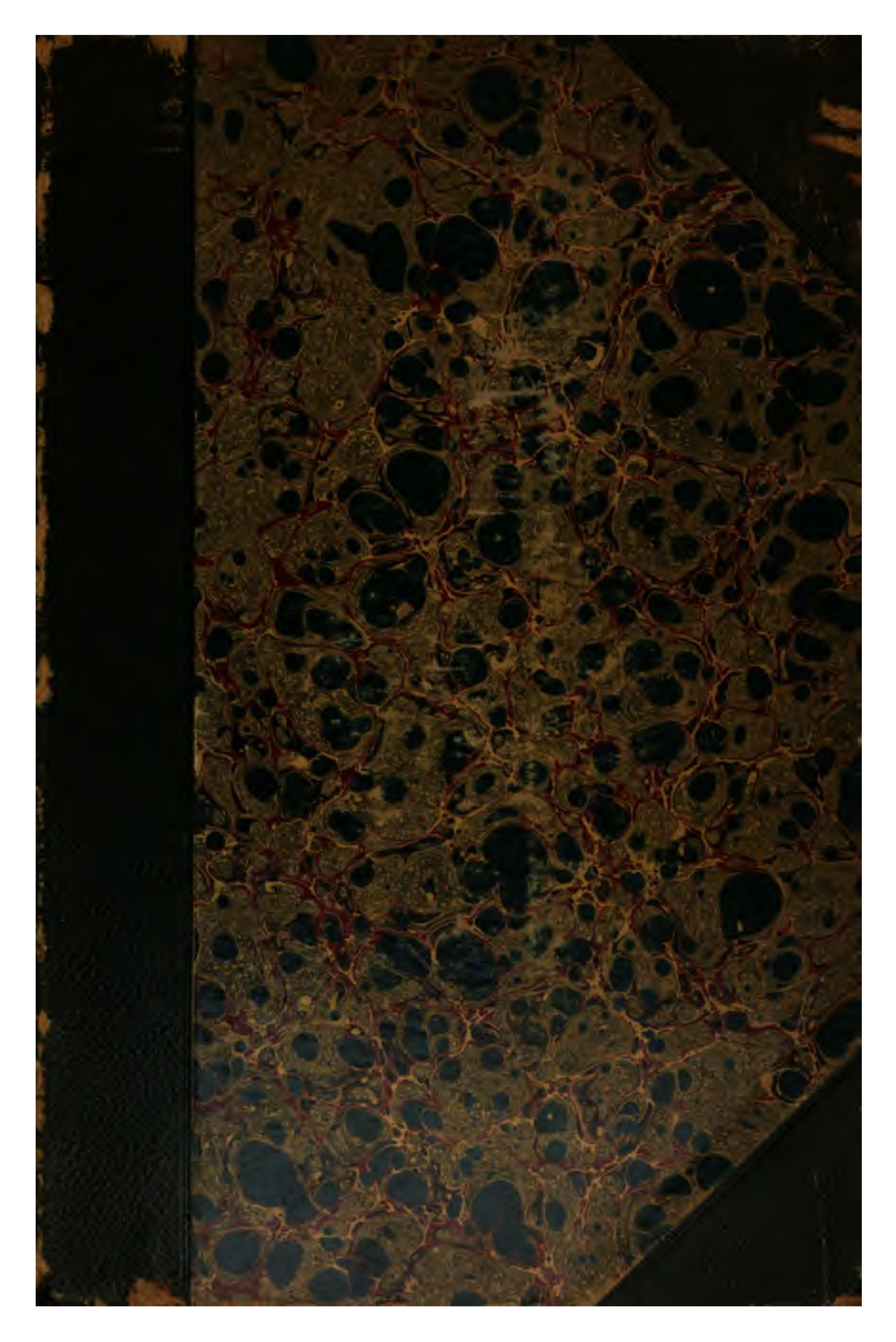
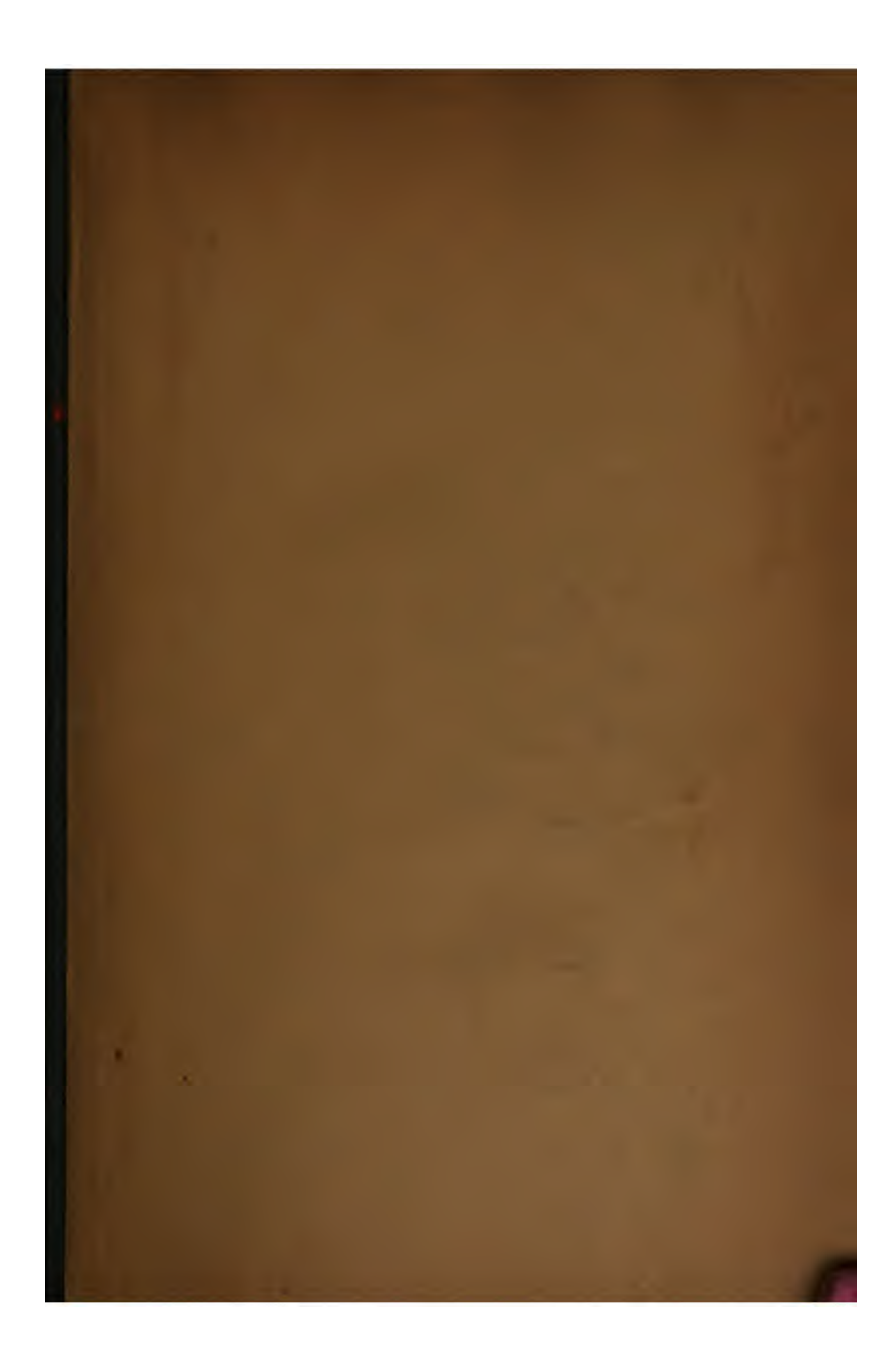






HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU AACHEN
UND VORSTAND DES ANORGANISCHEN LABORATORIUMS.

I. THEIL.

QUALITATIVE ANALYSE.

VIERTE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

Mit einer Spectraltafel.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1889.

HANDBUCH

DER

QUALITATIVEN

CHEMISCHEN ANALYSE

ANORGANISCHER UND ORGANISCHER VERBINDUNGEN

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU AACHEN
UND VORSTAND DES ANORGANISCHEN LABORATORIUMS.

VIERTE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

Mit einer Spectraltafel.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1889.

Druck von Gebrüder Kröner in Stuttgart.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die freundliche Beurtheilung, welche das vorliegende Handbuch gefunden, bestimmte mich, dasselbe auch in der dritten Auflage, bezüglich Anordnung des Materials, unverändert zu lassen.

Der zweite Theil (Quantitative Analyse) hat eine Erweiterung durch Aufnahme dreier neuer Abschnitte — allgemeine analytische Operationen, Titrirmethoden und organische Analyse — erfahren. Desgleichen wurden, zur Erläuterung des Textes, eine grössere Anzahl von Holzschnitten neu hinzugefügt. Die electrolytischen Methoden sind dagegen aus dem Buche ganz fortgelassen, da ich inzwischen diese neue Art der Gewichtsanalyse, als mehr oder weniger Selbständige ausgebildet und bereits in einem besonderen Buche behandelt habe, von welchem demnächst eine neue Bearbeitung ausgegeben werden wird.

Aachen, den 30. März 1885.

A. Classen.

Vorwort zur vierten Auflage.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden vierten Auflage haben mich dieselben Gesichtspuncte geleitet, wie bei den vorhergehenden. Bezüglich Anordnung des Materials hat das Buch insofern eine Veränderung erfahren, als in den „Vorübungen zur chemischen Analyse“ die Reactionen der Schwermetalle zuerst und die der Leichtmetalle zuletzt beschrieben werden.

Aachen, den 24. Mai 1889.

A. Classen.

Inhalt.

Vorübungen zur chemischen Analyse.

Methode der qualitativen Analyse.

Untersuchung auf Säuren.

Seite

Organische Säuren.

Alkaloide.

Flüchtige Alkaloide.

Nicht flüchtige Alkaloide.

Alkaloide des Opiums.

Alkaloide der Strychnosarten.

Seite

Alkaloide der Chinaarten.

Anhang.

Weitere organische Substanzen.

Vorübungen zur chemischen Analyse.

Blei.

Wird eine kleine Probe von Blei vor dem Löthrohr auf der Kohle in der Oxydationsflamme erhitzt, so bildet sich ein gelber Beschlag von Bleioxyd (PbO).

Blei ist schwer löslich in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, löst sich indess leicht in Salpetersäure, unter Bildung von Bleinitrat und Stickoxydgas.

$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Aus der salpetersauren Lösung wird das Blei gefällt durch:

Kali- oder *Natronlauge:* als weisses Bleihydroxyd ($Pb(OH)_2$), im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich.

Natriumhypochlorit erzeugt in diesen Lösungen einen braunen Niederschlag von Bleisuperoxyd (PbO_2).

Ammoniak (NH_3): als weisser Niederschlag von basischem Bleinitrat.

$$2Pb(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O = [Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_2] + 2NH_4NO_3.$$

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): als weisses Bleicarbonat ($PbCO_3$).

Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$): als gelbes Bleichromat ($PbCrO_4$), in Salpetersäure und in Natronlauge löslich, in Essigsäure unlöslich. Aus der Lösung in Natronlauge scheidet Essigsäure wiederum Bleichromat aus.

$$Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = PbCrO_4 + H_2CrO_4 + 2KNO_3.$$

Chlorwasserstoffsäure: als Chlorblei ($PbCl_2$), im Ueberschuss des Fällungsmittels und in vielem, besonders in heissem Wasser auflöslich.

Verdünnte Schwefelsäure oder lösliche *Sulfate:* als weisses Bleisulfat ($PbSO_4$), in verdünnten Säuren schwer löslich, in Ammoniumacetat ($C_2H_3O_2NH_4$) und Ammoniumtartrat ($C_4H_4O_6(NH_4)_2$) löslich. Aus diesen Auflösungen fällt Kaliumbichromat gelbes Bleichromat.

Schwefelwasserstoff (H_2S): als schwarzes Schwefelblei (PbS), in verdünnten Säuren unlöslich.

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3.$$

Zink: als krystallinisches, metallisches Blei.

Bleiacetat $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$.

(Essigsaures Blei. Bleizucker.)

Verliert beim schwachen Erhitzen im Glasröhrchen das Krystallwasser; erhitzt man stärker, so wird dasselbe zersetzt, der im Glasröhrchen befindliche Rückstand enthält alsdann ein Gemisch von Kohle mit metallischem Blei.

Zur Nachweisung des Bleigehaltes untersucht man die wässerige Lösung des Salzes, wie vorstehend angegeben.

Zur Erkennung der Essigsäure ($C_2H_4O_2$) erwärmt man das trockene Salz in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die Essigsäure frei wird, welche leicht an ihrem charakteristischen Geruche erkennbar ist.

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2SO_4 = 2C_2H_4O_2 + PbSO_4.$$

Fügt man zu einem andern Theil der Lösung etwas *Alkohol* und dann *concentrirte Schwefelsäure,* so entsteht beim Erwärmen Essigäther, welcher sich durch einen angenehmen ätherischen Geruch auszeichnet.

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2C_2H_6O + H_2SO_4 = 2C_2H_5(C_2H_3O_2) + PbSO_4 + 2H_2O.$$

Bleiacetat vor dem Löthrohr auf der Kohle erhitzt, scheidet metallisches Blei ab, unter Bildung des gelben Bleioxydbeschlages.

Mennige Pb_3O_4.

Beim Erhitzen auf der Kohle erhält man metallisches Blei. In Wasser unlöslich, löslich in Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von Chlorblei ($PbCl_2$) und Chlorgas.

$$Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + 2Cl + 4H_2O.$$

Durch Salpetersäure zerfällt dieselbe in Bleisuperoxyd (PbO_2, in Salpetersäure unlöslich) und Bleinitrat ($Pb(NO_3)_2$), welches in Auflösung geht.

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Werksilber. (Legirung von Kupfer und Silber.)

Zur Trennung des Silbers von Kupfer, resp. zur Darstellung von reinem Silber, löst man die Legirung (Silbermünze) in verdünnter Salpetersäure und fügt zu der blauen Lösung (welche Silbernitrat und Kupfernitrat enthält)[1] so lange verdünnte Chlorwasserstoffsäure, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht.

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3.$$

Die Flüssigkeit wird mit einem Glasstabe stark umgerührt und erwärmt, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Die blaue Flüssigkeit wird decantirt, der Niederschlag mit destillirtem Wasser übergossen und wiederum decantirt. Man setzt das Auswaschen so lange fort, bis das Waschwasser auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau gefärbt wird. Der Rückstand, welcher nunmehr reines Chlorsilber ist, wird mit ganz verdünnter Salzsäure versetzt und ein Stückchen Zink hinzugefügt. Nach längerem Stehen (etwa 24 Stunden) ist alles Chlorsilber in metallisches Silber übergeführt; die überstehende Flüssigkeit enthält Zinkchlorid.

$$2AgCl + Zn = 2Ag + ZnCl_2.$$

Diese wird abgegossen und das Silber durch mehrmaliges Auswaschen, Decantiren, vom Chlorzink gereinigt. Das Silber wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung zur

[1] $3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O.$
$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$

Entfernung der überschüssigen Säure im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die wässerige Auflösung des Rückstandes enthält Silbernitrat. Aus dieser fällt:

Kupfer, Zink, Eisen oder *Cadmium:* metallisches Silber.

$$2AgNO_3 + Cu = 2Ag + Cu(NO_3)_2.$$

Kali- oder *Natronlauge:* braunes Silberoxyd (Ag_2O).

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O.$$

Ammoniak (NH_3): dieselbe Verbindung, sehr leicht löslich im Ueberschuss. Ammoniumsalze verhindern die Fällung.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): gelbliches Silbercarbonat (Ag_2CO_3).

Natriumphosphat (Na_2HPO_4): gelbes Silberphosphat (Ag_3PO_4), in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$): rothbraunes Silberbichromat ($Ag_2Cr_2O_7$).

Chlorwasserstoffsäure: weisses, flockiges Chlorsilber ($AgCl$), unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. (Unterschied von Chlorblei.)

Schwefelwasserstoff (H_2S): schwarzes Schwefelsilber (Ag_2S), in verdünnten Säuren unlöslich.

Verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4) erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Bleiverbindungen.)

Quecksilber.

Wird beim Erhitzen im Glasröhrchen verflüchtigt und setzt sich an den kälteren Wandungen als weisser, glänzender Spiegel wieder ab. Unter der Loupe erscheint der Spiegel aus kleinen Kügelchen bestehend.

Quecksilber ist in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich; kalte Salpetersäure löst es (bei überschüssigem Quecksilber) zu

Quecksilberoxydulnitrat ($Hg_2(NO_3)_2$).

Aus dieser Lösung fällt:

Kupfer: metallisches Quecksilber.

Kali- oder *Natronlauge:* schwarzes Quecksilberoxydul (Hg_2O).

Ammoniak (NH_3): schwarzes Quecksilberoxydulammoniumnitrat.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NH_3 = NH_2Hg_2NO_3 + NH_4NO_3.$$

Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$): rothgelbes Quecksilberoxydulchromat.

$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = Hg_2CrO_4 + 2KNO_3 + H_2CrO_4.$$

Chlorwasserstoffsäure: weisses Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2), in verdünnter Salpetersäure unlöslich, auf Zusatz von Ammoniak sich schwärzend. (Unterschied von Chlorblei und Chlorsilber.)

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + 2HNO_3.$$
$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl.$$

Jodkalium (KJ): grünlichgelbes Quecksilberjodür (Hg_2J_2). Fügt man einen Ueberschuss von Jodkalium hinzu, so bildet sich lösliches Kalium-Quecksilberjodid (K_2HgJ_4) und metallisches Quecksilber, welches sich als graues Pulver abscheidet.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KJ = Hg_2J_2 + 2KNO_3.$$
$$Hg_2J_2 + 2KJ = K_2HgJ_4 + Hg.$$

Schwefelwasserstoff (H_2S): schwarzes *Quecksilbersulfür* (Hg_2S), unlöslich in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, in Königswasser auflöslich.

Erwärmt man die Quecksilberoxydulnitratlösung mit Salpetersäure, bis dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure nicht mehr gefällt wird, so enthält die Lösung

Quecksilberoxydnitrat ($Hg(NO_3)_2$).

Aus dieser, von überschüssiger Salpetersäure durch Eindampfen befreiten Lösung, fällt:

Kupfer: metallisches Quecksilber.

Kali- oder *Natronlauge,* in geringer Menge zugesetzt: braunes basisches Salz, welches durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels in gelbes Quecksilberoxyd (HgO) übergeht.

Ammoniak (NH_3): eine weisse Amidverbindung von wechselnder Zusammensetzung.

Kaliumchromat (K_2CrO_4): gelbrothes Quecksilberoxydchromat ($HgCrO_4$).

Chlorwasserstoffsäure: keine Fällung.

Jodkalium (KJ), tropfenweise hinzugefügt: rothes Quecksilberjodid (HgJ_2), im Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von Kaliumquecksilberjodid (K_2HgJ_4) auflöslich.

Schwefelwasserstoff (H_2S), tropfenweise hinzugefügt, zuerst einen weissen Niederschlag, aus Schwefelquecksilber und Quecksilberoxydnitrat bestehend ($2HgS + Hg(NO_3)_2$), welcher beim Hinzufügen von mehr Schwefelwasserstoff durch Braunroth in schwarzes *Quecksilbersulfid* (HgS) übergeht.

Zinnchlorür ($SnCl_2$): fällt zuerst weisses Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2); durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wird dieses zu metallischem Quecksilber, welches sich als graues Pulver ausscheidet, reducirt, unter Bildung von Zinnchlorid.

$$2Hg(NO_3)_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + Sn(NO_3)_4.$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Dampft man die Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne und bringt den Rückstand in ein Glasröhrchen, so erhält man beim Erhitzen das Quecksilber in Form eines Spiegels, aus einer grossen Anzahl kleiner Metallkügelchen bestehend.

Wismuth.

Schmilzt man Wismuth vor dem Löthrohr auf der Kohle, so erhält man ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismuthoxyd (Bi_2O_3).

In Chlorwasserstoffsäure wenig, in Salpetersäure unter Bildung von Wismuthnitrat ($Bi(NO_3)_3$) leicht löslich.

In dieser Auflösung entsteht auf Zusatz von:

Wasser: ein weisser Niederschlag von basischem Wismuthnitrat ($Bi(HO)_2NO_3$).

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(HO)_2NO_3 + 2HNO_3.$$

Kali-, Natronlauge oder *Ammoniak* (NH_3): weisses Wismuthhydroxyd ($Bi(OH)_3$).

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaNO_3.$$

Der durch Kalilauge hervorgerufene Niederschlag ist, besonders beim Erwärmen, im Ueberschuss löslich.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit etwas Jodkalium und Schwefel gemengt und vor dem Löthrohr auf der Kohle schwach erhitzt. Es entsteht ein leichtflüchtiger, scharlachrother Beschlag von Wismuthjodid.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses basisches Wismuthcarbonat ($(BiO)_2CO_3$).

Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$): gelbes Wismuthchromat, löslich in verdünnter Salpetersäure, unlöslich in Natronlauge. (Unterschied von Bleichromat).

$$2Bi(NO_3)_3 + K_2Cr_2O_7 + 2H_2O = (BiO)_2Cr_2O_7 + 2KNO_3 + 4HNO_3.$$

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure, auf nachherigen Zusatz von vielem Wasser: weisses Wismuthoxychlorid ($BiOCl$).

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl.$$

Eine mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzte Zinnchlorürlösung fällt schwarzes Wismuthoxydul (Bi_2O_2).

Schwefelwasserstoff (H_2S): braunschwarzes Schwefelwismuth (Bi_2S_3), in verdünnten Säuren unlöslich.

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6HNO_3.$$

Kupfer.

Ueberzieht sich, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, mit einer dunkeln Schicht von Kupferoxyd.

Kupfer löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure zu Kupfernitrat ($Cu(NO_3)_2$), unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas. (Siehe Werksilber S. 3; Anmerkung.)

Aus dieser Lösung fällt:

Eisen, Zink oder *Cadmium:* metallisches Kupfer.

Kali- oder *Natronlauge:* blaues Kupferhydroxyd ($Cu(OH)_2$). Beim Erwärmen verliert dasselbe einen Theil

seines Hydratwassers und färbt sich schwarz. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ein Theil desselben auf Kohle gebracht und nach Hinzufügen von etwas Soda vor dem Löthrohr geschmolzen. Das Kupferoxyd wird hierdurch zu Kupfer reducirt. Bringt man die erhaltene Schmelze in einen Achatmörser und entfernt die Kohlenstückchen durch Zerreiben und Abschlämmen mit Wasser, so bleibt das metallische Kupfer in Form rother Flitter im Achatmörser zurück.

Bringt man eine geringe Menge des erhaltenen Kupferoxyds in die Boraxperle (die man durch Schmelzen von Borax an dem ösenförmig umgebogenen Platindraht erhält) und schmilzt in der äusseren Löthrohrflamme (Oxydationsflamme), so färbt sich die Perle grün, nach dem Erkalten blau. Wird die blaue Perle in der innern Löthrohrflamme (Reductionsflamme) auf Zusatz einer geringen Menge von Zinn erhitzt, so färbt sie sich in Folge der Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul braunroth.

Ammoniak (NH_3), in geringer Menge zugefügt, gibt einen grünlichblauen Niederschlag eines basischen Salzes. Durch überschüssiges Ammoniak entsteht eine tiefblaue Lösung von Kupfernitrat-Ammoniak ($Cu(NO_3)_2 4NH_3$). Auf Zusatz von Cyankalium (KCN) wird die Flüssigkeit, unter Bildung von Kalium-Kupfercyanür ($2KCy.Cu_2Cy_2$), entfärbt. Aus dieser Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff kein Schwefelkupfer abgeschieden.

$$2[Cu(NO_3)_2.4NH_3] + 5KCy + H_2O = Cu_2Cy_2.2KCy + KOCy + 2KNO_3 + 2NH_4NO_3 + 6NH_3.$$

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): fällt blaugrünes Kupfercarbonat.

Ferrocyankalium (K_4FeCy_6): braunrothes Ferrocyankupfer.

$$K_4FeCy_6 + 2Cu(NO_3)_2 = Cu_2FeCy_6 + 4KNO_3.$$

Schwefelwasserstoff (H_2S): fällt schwarzes Schwefelkupfer (CuS), in verdünnten Säuren unlöslich.

Cadmium.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle erhitzt, schmilzt es und bildet einen braungelben Beschlag von Cadmiumoxyd (CdO). In Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich allmählich zu Chlorcadmium ($CdCl_2$) resp. Cadmiumsulfat ($CdSO_4$), unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

$$Cd + H_2SO_4 = Cd\ SO_4 + 2H.$$

In Salpetersäure erfolgt die Lösung rascher unter Bildung von Cadmiumnitrat ($Cd(NO_3)_2$) und Stickoxydgas.

Die Lösung wird gefällt durch:

Zink, unter Abscheidung von metallischem Cadmium.

Kali- oder *Natronlauge:* weisses Cadmiumhydroxyd ($Cd(OH)_2$), im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Ammoniak (NH_3): ebensolches, im Ueberschuss leicht löslich. Ammoniumsalze verhindern die Fällung gänzlich.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses Cadmiumcarbonat ($CdCO_3$).

Schwefelwasserstoff (H_2S): hellgelbes Schwefelcadmium (CdS), in verdünnten Säuren unlöslich.

Cyankalium (KCN): weisses Cadmiumcyanid, im Ueberschusse, unter Bildung von Cadmiumkaliumcyanid auflöslich. Aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelcadmium. (Unterschied von Kupfer.)

$$Cd(NO_3)_2 + 4KCy = CdCy_2.2KCy + 2KNO_3.$$

Arsenigsäureanhydrid As_2O_3.

(Arsenik.)

Im Glasröhrchen erhitzt, sublimirt dasselbe unzersetzt und setzt sich an den kälteren Theilen der Röhre wieder an. Auf Zusatz eines Reductionsmittels, z. B. Holzkohle oder Cyankalium, wird Arsenigsäureanhydrid durch Erhitzen im Glasröhrchen zu Arsen reducirt, welches sich in Form eines grauschwarzen Spiegels (Arsenspiegel) an den kälteren Theilen der Wandung ablagert.

$$2As_2O_3 + 3C = 4As + 3CO_2.$$
$$As_2O_3 + 3KCy = 2As + 3KCyO.$$

Erhitzt man eine Probe der Verbindung vor dem Löthrohr auf der Kohle, so wird dieselbe ebenfalls zu Arsen reducirt, welches den Geruch nach Knoblauch verbreitet.

Mengt man Arsenik mit entwässertem *Natriumacetat* und erhitzt das Gemisch im Glasröhrchen, so entsteht Kakodyloxyd, welches sich durch seinen widrigen Geruch charakterisirt.

$$4C_2H_3NaO_2 + As_2O_3 = (CH_3)_4As_2O + 2Na_2CO_3 + 2CO_2.$$

In Wasser ist Arsenik wenig löslich, leichter in Alkalien (Natronlauge, Ammoniak etc.) und in Säuren löslich.

Aus der wässerigen Auflösung fällt:

Kupfersulfat ($CuSO_4$), nach Hinzufügen von einigen Tropfen Ammoniak: grünes Kupferarsenit; durch überschüssiges Ammoniak wird der Niederschlag gelöst, und man erhält eine blaue Flüssigkeit. (Siehe Kupfer S. 8.)

$$3CuSO_4 + 2H_3AsO_3 = Cu_3(AsO_3)_2 + 3H_2SO_4$$

Silbernitrat ($AgNO_3$), nach Neutralisation mit wenig Ammoniak: hellgelbes Silberarsenit (Ag_3AsO_3), in Ammoniak, Salpetersäure, sowie Ammoniumnitrat, löslich.

$$3AgNO_3 + (NH_4)_3AsO_3 = Ag_3AsO_3 + 3NH_4NO_3.$$

Schwefelwasserstoff (H_2S), eine gelbe Färbung, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure: gelber Niederschlag von Schwefelarsen, unlöslich in verdünnten Säuren.

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Der Niederschlag löst sich leicht in Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Natronlauge, Schwefelammonium, Schwefelkalium und Schwefelnatrium.

$$As_2S_3 + 5NaOH = Na_2HAsO_3 + Na_3AsS_3 + 2H_2O.$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2[(NH_4)_3AsS_3].$$

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3.$$

$$As_2S_3 + 3K_2S + S_2 = 2K_3AsS_4.$$

Aus diesen Lösungen wird das Schwefelarsen auf Zusatz einer verdünnten Säure im Ueberschuss wieder gefällt.

$$Na_2HAsO_3 + Na_3AsS_3 + 5HCl = As_2S_3 + 5NaCl + 3H_2O.$$

$$2[(NH_4)_3AsS_3] + 6HCl = As_2S_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

$$2K_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6KCl + 3H_2S.$$

$$2K_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S.$$

Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$), beim Erwärmen, gelbes Schwefelarsen.

Zinnchlorürlösung ($SnCl_2$) gibt, bei Gegenwart von Salzsäure[1]), einen braunschwarzen Niederschlag von zinnhaltigem Arsen. (Sehr empfindliche Reaction auf Arsen.)

Die Lösung der arsenigen Säure besitzt stark reducirende Eigenschaften; dieselbe scheidet z. B. aus einer Goldchloridlösung ($AuCl_3$) metallisches Gold ab, reducirt, bei Gegenwart einer freien Säure, Kaliumpermanganat zu Manganoxydulsalz, Kaliumbichromat zu Chromoxydsalz, entfärbt, in alkalischer Lösung, eine Auflösung von Jod in Jodkalium etc. In allen diesen Fällen geht die arsenige Säure in Arsensäure (H_3AsO_4) über.

$$2AuCl_3 + 3H_3AsO_3 + 3H_2O = 2Au + 3H_3AsO_4 + 6HCl.$$
$$2J + Na_3AsO_3 + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HJ.$$

Die arsenige Säure lässt sich auch durch *Salpetersäure* (HNO_3) leicht zu Arsensäure oxydiren. Zur Ueberführung wird gepulvertes Arsenigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung mit Salpetersäure erwärmt und alsdann die überschüssige Säure durch vollständiges Eindampfen der Lösung entfernt.

Die wässerige Lösung der

Arsensäure H_3AsO_4

wird gefällt durch:

Silbernitrat ($AgNO_3$), nach Neutralisation mit wenig Ammoniak, als braunes Silberarsenat (Ag_3AsO_4), löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

$$(NH_4)_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3NH_4NO_3.$$

Uranacetat ($UrO_2(C_2H_3O_2)_2$), als gelblich weisses Uranarsenat (UrO_2HAsO_4), unlöslich in verdünnter Essigsäure.

Magnesiumsulfat ($MgSO_4$), nach vorherigem Zusatz von Salmiak und Ammoniak, als weisses, krystallinisches Ammo-

---

[1]) Man fügt zu 5—10 ccm conc. Salzsäure einige Tropfen Zinnchlorürlösung.

nium-Magnesiumarsenat ($MgNH_4AsO_4$; siehe Natriumphosphat).

Ammoniummolybdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$): nach vorherigem Erhitzen der Flüssigkeit, gelber Niederschlag, welcher Arsensäure, Molybdänsäure und Ammoniak enthält, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak.

Leitet man in die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte, kalte Lösung von Arsensäure längere Zeit *Schwefelwasserstoff*, so fällt nach und nach ein Gemenge von Arsenpentasulfid (As_2S_5), Arsentrisulfid (As_2S_3) und Schwefel. Erhitzt man aher vorher die Lösung der Arsensäure im Wasserbade und leitet zuerst in der Wärme, dann bis zum Erkalten, einen raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas in dieselbe ein, so scheidet sich ausschliesslich Arsenpentasulfid aus.

$$2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O$$ [1].

Ist die Menge von Schwefelwasserstoff, welche auf die Arsensäure einwirkt, im Verhältniss zur letzteren in verdünnter Lösung, sehr klein, so entsteht ausschliesslich Sulfoxyarsensäure.

$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$$ [2].

Unter Umständen kann, besonders, wenn die Arsensäurelösung nicht mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde, durch Zersetzung der Sulfoxyarsensäure, ein Gemenge von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel ausfallen:

$$2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O$$
$$2H_3AsO_3S + 6HCl = As_2Cl_6 + 6H_2O + 2S$$
$$As_2Cl_6 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl.$$

Gegen Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Natronlauge und Schwefelalkalien verhält sich das Arsenpentasulfid wie das Trisulfid.

Durch Erwärmen mit *schwefeliger Säure* wird die Arsensäure theilweise zu arseniger Säure reducirt; auf nachherigen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser bildet sich sofort gelbes Arsentrisulfid.

---

[1] *Le Roy W. Mc Cay* (Amer. Chem. Journ. X, Nr. 6).

[2] *Mc Cay* ebendaselbst.

Gegen *Natriumthiosulfat* verhält sich die Arsensäure, wie die arsenige Säure.

Ersetzt man die schwefelige Säure durch Eisenchlorür, so geht sämmtliche Arsensäure in arsenige Säure über.

Filtrirt man das erhaltene Schwefelarsen ab, mengt dasselbe nach dem Trocknen mit etwa dem sechsfachen Gewichte eines trockenen Gemisches von Natriumcarbonat und Cyankalium und erhitzt das Gemenge in einem Glasröhrchen, an welchem eine kleine Kugel angeblasen und das nach Einfüllen des Gemisches oberhalb der Kugel verengt worden ist, so erhält man einen schwarzen Anflug (Spiegel) von metallischem Arsen.

$$As_2S_3 + 3KCy = 3KCyS + 2As.$$

Wird die Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure, bei Gegenwart einer freien Säure, z. B. verdünnter Schwefelsäure, mit Zink in Berührung gebracht, so bildet sich *Arsenwasserstoffgas* (H_3As), während ein Theil als metallisches Arsen auf das Zink niedergeschlagen wird.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H.$$

$$H_3AsO_3 + 6H = H_3As + 3H_2O.$$

Dieses Verhalten lässt sich zur Nachweisung von minimalen Mengen von arseniger Säure oder Arsensäure benutzen, wenn man wie folgt verfährt. Man entwickelt in einem Kölbchen von ungefähr 200 Cubikcentimeter Inhalt, welches mit Trichterröhre und rechtwinkelig gebogener Ableitungsröhre versehen ist, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas, leitet dieses durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (zum Trocknen des Gases) und befestigt an letztere eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die in der Mitte verengt und am äusseren Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Ist alle Luft aus dem Apparate verdrängt, so erhitzt man die Röhre, dicht vor der Verengung, mit der Bunsen'schen Gaslampe bis zur Rothgluth, zündet das aus der Spitze der Röhre entweichende Wasserstoffgas an und gibt nun durch die Trichterröhre einige Tropfen der Arsenlösung. Es entwickelt sich jetzt ein Gemenge von Wasserstoff- mit Arsenwasserstoffgas; letzteres wird beim Passiren der glühenden Glasröhre in metallisches Arsen und Wasserstoffgas zer-

setzt. Das Arsen bildet in dem verengten Theile der Röhre einen schwarzen metallartigen glänzenden Anflug (Arsenspiegel), welcher um so dichter und dunkler erscheint, je mehr Arsenwasserstoff zersetzt wird. Die beim Passiren des erhitzten Rohres nicht zersetzte Menge von Arsenwasserstoff verbrennt an der Spitze der Glasröhre (gemengt mit Wasserstoff) zu arseniger Säure und Wasser.

$$2AsH_3 + 6O = As_2O_3 + 3H_2O.$$

Hält man ein kaltes Porzellanschälchen mitten in die Flamme, so scheidet sich, da nicht genügend Luft hinzutritt, metallisches Arsen als schwarzer spiegelnder Fleck ab. Dass dieser Fleck und der in der Röhre erhaltene Spiegel aus Arsen bestehen, lässt sich noch durch folgende Reactionen darthun:

Löst man den Arsenspiegel in einem Tropfen rauchender Salpetersäure, fügt einen Tropfen Silbernitrat hinzu und neutralisirt die überschüssige Säure, indem man vorsichtig verdünntes Ammoniak mit einem Glasstabe zugibt, ohne dass sich die Flüssigkeiten mischen, so entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeitsschichten ein gelber Ring von Silberarsenit.

Betupft man das Arsen mit *Schwefelammonium* und trocknet im Wasserbade ein, so erhält man einen gelben Rückstand von Schwefelarsen.

Concentrirte alkalische *Natriumhypochloritlösung* löst die Arsenflecken leicht und vollständig auf.

$$2As + 5NaOCl + 6NaHO = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O.$$

Antimon.

Erhitzt man metallisches Antimon auf Kohle vor dem Löthrohr, so verflüchtigt es sich und bildet einen weissen Rauch und Beschlag von Antimonoxyd (Sb_2O_3).

In Chlorwasserstoffsäure ist das Antimon nicht löslich. Verdünnte Salpetersäure führt es in unlösliche antimonige Säure ($HSbO_2$) über. Königswasser (ein Gemisch von 1 Volumen Salpetersäure mit 2—3 Volumen Chlorwasserstoffsäure) löst

es zu einem Gemenge von Antimontrichlorid ($SbCl_3$) mit Pentachlorid ($SbCl_5$).

In dieser Lösung entsteht auf Zusatz von:

Wasser: ein weisser Niederschlag von Antimonoxychlorid (Algarothpulver, $Sb_4O_5Cl_2$), in Weinsäure löslich.

Zink: Ausscheidung von metallischem Antimon.

Kali- oder *Natronlauge:* weisses Antimonhydroxyd ($Sb(OH)_3$), im Ueberschusse von Natronlauge löslich.

Ammoniak (NH_3): dieselbe Fällung, im Ueberschusse unlöslich.

Schwefelwasserstoff (H_2S): orangerothes Schwefelantimon (Sb_2S_3), unlöslich in Ammoniumcarbonat (Unterschied von Arsen), löslich in Schwefelammonium und Schwefelkalium, aus welchen Lösungen es auf Zusatz einer Säure wieder gefällt wird.

$$Sb_2S_3 + 6KHS = 2K_3SbS_3 + 3H_2S.$$
$$2K_3SbS_3 + 6HCl = Sb_2S_3 + 6KCl + 3H_2S.$$

Die Lösung eines Antimonsalzes bildet in Berührung mit Zink und bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure Antimonwasserstoffgas (H_3Sb), und es schlägt sich metallisches Antimon auf das Zink nieder. Verfährt man, wie bei arseniger Säure angegeben, so bildet sich in der Röhre ein dunkler sammtartiger Anflug von Antimon (Antimonspiegel); zündet man das Gasgemisch an, so erhält man durch Hineinhalten einer kleinen Porzellanschale in die Flamme schwarze Flecken von Antimon. Diese unterscheiden sich von den Arsenflecken schon äusserlich durch die dunkle sammtartige Farbe. Betupft man einen dieser Flecken mit Natriumhypochloritlösung, so bleibt derselbe unverändert. (Unterschied von Arsen.)

Löst man das Antimon in etwas Schwefelammonium und dampft zur Trockne ab, so erhält man einen orangefarbenen Rückstand von Schwefelantimon. (Unterschied von Arsen.)

Löst man den Antimonspiegel in rauchender Salpetersäure und verfährt, wie S. 14 angegeben, so entsteht kein gefärbter Niederschlag, sondern, je nach der Menge des Antimons und

der angewandten Salpetersäure, eine geringe weisse Trübung von Antimonoxyd. (Unterschied von Arsen.)

Zinn.

Auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, schmilzt es und beschlägt die Kohle mit weissem Zinnoxyd (SnO_2).

Wird metallisches Zinn zu einer grünen Kupferperle (Borax- oder Phosphorsalzperle, welche etwas Kupferoxyd gelöst enthält; siehe Kupfer) gesetzt und erhitzt, so wird dieselbe undurchsichtig braunroth, indem das Kupferoxyd (CuO) zu Kupferoxydul (Cu_2O) reducirt wird.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure geht das Zinn in Zinnoxyd über, welches sich als weisses Pulver ausscheidet und in überschüssiger Salpetersäure unlöslich ist; durch Erwärmen von Zinn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bildet sich lösliches

Zinnchlorür $SnCl_2 + 2H_2O$.

Aus dieser Lösung fällt:

Zink: metallisches Zinn.

Kali- oder *Natronlauge:* weisses Zinnhydroxydul ($Sn(OH)_2$), löslich im Ueberschuss.

Ammoniak (NH_3): denselben Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Quecksilberchlorid ($HgCl_2$): tropfenweise hinzugefügt, metallisches Quecksilber (siehe Quecksilberoxydnitrat).

Eisenchlorid (Fe_2Cl_6), besonders auf vorherigen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Erwärmen der Lösung, wird durch Zinnchlorür zu Eisenchlorür ($FeCl_2$) reducirt. Die ursprünglich gelbe oder gelbrothe Lösung wird farblos.

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4.$$

In ähnlicher Weise wirkt das Zinnchlorür auf Kupferchlorid und Chromsäurelösung ein.

Schwefelwasserstoff (H_2S): dunkelbraunes Zinnsulfür (SnS), löslich in Schwefelammonium (wenn dasselbe freien

Schwefel gelöst enthält) und Schwefelkalium (K_2S_5). Wird eine solche Lösung mit verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, so fällt gelbes Zinnsulfid (SnS_2).

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = SnS_3(NH_4)_2.$$

$$SnS_3(NH_4)_2 + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S.$$

Erwärmt man metallisches Zinn mit Königswasser bis zur vollständigen Lösung, dampft die überschüssige Säure ab und löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine Lösung von

Zinnchlorid $SnCl_4$.

Aus dieser fällt:

Zink, metallisches Zinn.

Kali- oder *Natronlauge*: weisses Zinnhydroxyd ($Sn(OH)_4$), im Ueberschuss löslich.

Ammoniak (NH_3): denselben Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich.

Quecksilberchlorid ($HgCl_2$): keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff (H_2S); blassgelbes Zinnsulfid (SnS_2), unlöslich in verdünnten Säuren, in Schwefelammonium und Schwefelkalium löslich und aus dieser Lösung auf Zusatz einer verdünnten Säure wieder fällbar.

Ammoniummolybdat [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$].

(Molybdänsaures Ammonium.)

Verliert beim Erhitzen im Glasröhrchen Wasser und Ammoniak, welches an seinem Geruche erkennbar ist; die Molybdänsäure wird hierbei theilweise reducirt. Nach dem Erkalten ist der Rückstand grünlich gefärbt. Erhitzt man das Salz vor dem Löthrohr auf der Kohle, so wird es unter Entweichen von Ammoniakgas zuerst ebenfalls reducirt; beim weiteren Erhitzen in der Oxydationsflamme wird indess die Molybdänsäure als weisser Rauch verflüchtigt. Ein Theil der Säure beschlägt die Kohle mit gelblichen, demantglänzenden Nadeln. Bringt man eine kleine Menge Molybdänsäure in

eine Porzellanschale, erhitzt mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt einige Tropfen Alkohol hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Erkalten lasurblau.

Die wässerige Lösung von Ammoniummolybdat wird gefällt durch:

Verdünnte Chlorwasserstoff-, *Schwefel-* oder *Salpetersäure*, unter Abscheidung von Molybdänsäure (MoO_3), im Ueberschuss der Säure leicht auflöslich. (Unterschied von der Wolframsäure.)

Chlorbaryum ($BaCl_2$): als weisses Baryummolybdat ($BaMoO_4$), in Säuren löslich.

Silbernitrat ($AgNO_3$): als gelblichweisses Silbermolybdat (Ag_2MoO_4), in verdünnter Salpetersäure löslich.

Natriumphosphat, in geringer Menge hinzugefügt, gelbes Ammoniummolybdatphosphat ($(NH_4)_3PO_4 10MoO_3$); siehe Natriumphosphat) in Säuren unlöslich, in Alkalien löslich. Diese Reaction kann zur Nachweisung von geringen Mengen Molybdänsäure nicht dienen, da zur Hervorbringung des Niederschlages das Ammoniummolybdat überschüssig vorhanden sein muss. (Siehe Natriumphosphat.)

Schwefelwasserstoff, in geringer Menge zugesetzt, reducirt die Molybdänsäure zu Molybdänoxyd (MoO_2). Fügt man einen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzu, so entsteht braunschwarzes Schwefelmolybdän (MoS_2), löslich in Schwefelammonium und Schwefelkalium.

Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure bis zur Lösung der ausgeschiedenen Molybdänsäure und fügt dann *Eisenoxydulsulfat* hinzu, so wird die Flüssigkeit blau, durch Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd (MoO_2).

Zink, Zinn oder sonstige Reductionsmittel verhalten sich ähnlich.

Fügt man etwas Molybdänsäure (welche man durch Erhitzen von Ammoniummolybdat auf Platinblech erhält) zu der Phosphorsalzperle, so erhält man in der Oxydationsflamme ein in der Wärme grünliches, nach dem Erkalten farbloses Glas.

Ammoniumwolframat $(NH_4)_2W_4O_{13} + 8H_2O$.

(Wolframsaures Ammonium.)

Verhält sich beim Erhitzen im Glasröhrchen ähnlich wie das entsprechende Molybdänsalz. Die Probe wird zuerst grün und allmälich schwarz gefärbt. Nach dem Erkalten erscheint der Rückstand grünlichgelb.

Die wässerige Lösung wird gefällt durch:

Verdünnte Chlorwasserstoff-, Schwefel- oder *Salpetersäure* als Wolframsäure (WO_3), im Ueberschuss unlöslich. (Unterschied von Molybdänsäure.) Enthält die Flüssigkeit Phosphorsäure, so entsteht kein Niederschlag, da die Wolframsäure in dieser Säure löslich ist.

Silbernitrat ($AgNO_3$): als weisses Silberwolframat, in Ammoniak auflöslich.

Eisenoxydulsulfat ($FeSO_4$) erzeugt einen braunen Niederschlag von Wolframoxyd (WO_2). Die Flüssigkeit wird auf Zusatz einer Säure nicht blau gefärbt. (Unterschied von Molybdänsäure.)

Schwefelwasserstoff (H_2S), scheidet eine geringe Menge von Schwefelwolfram (WS_2) aus.

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$), fällt, nach vorherigem Zusatz einer Säure, braunes Schwefelwolfram, im Ueberschuss auflöslich.

Gegen Zink, Zinn, schwefelige Säure etc. verhält sich das Ammoniumwolframat wie das Ammoniummolybdat. Die Phosphorsalzperle gibt auf Zusatz von Wolframsäure (welche wie die Molybdänsäure erhalten wird) in der Oxydationsflamme ein farbloses, in der Reductionsflamme ein blaues Glas. (Unterschied von Molybdänsäure.)

Zink.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle in der Oxydationsflamme erhitzt, verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd (ZnO), welches die Kohle beschlägt. Dieser Beschlag sieht warm gelb aus und wird beim Erkalten weiss. Mit Kobaltlösung geglüht, wird der Beschlag grün.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Zink unter Wasserstoffentwickelung zu Zinksulfat ($ZnSO_4$), in Chlorwasserstoffsäure zu Chlorzink ($ZnCl_2$). Die chlorwasserstoffsaure Lösung wird eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst.

Diese Lösung wird gefällt durch:

Kali- oder *Natronlauge:* als weisses Zinkhydroxyd $(Zn(OH)_2$, im Ueberschuss löslich.[1]

$$(Zn(OH)_2) + 2NaOH = ZnNa_2O_2 + 2H_2O.$$

Ammoniak (NH_3): ebensolches, löslich im Ueberschuss.

Ammoniumcarbonat ($(NH_4)_3HC_2O_6$): derselbe Niederschlag, im Ueberschuss löslich.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses Zinkcarbonat ($ZnCO_3$), im Ueberschuss unlöslich.

Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$) bildet, im Ueberschuss hinzugefügt, ein lösliches Doppelsalz von Kalium-Zinkoxalat, welches auf Zusatz von concentrirter Essigsäure, unter Abscheidung von weissem Zinkoxalat ($ZnC_2O_4 + 2H_2O$) zersetzt wird. Beim Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich der Niederschlag als schweres krystallinisches Pulver ab. In concentrirten Zinklösungen wird, bei ungenügendem Zusatz von Kaliumoxalat, ein Theil des Zinkoxalats, auch ohne Zusatz von Essigsäure, ausgeschieden.

Schwefelammonium $(NH_4)_2S$, in der vorher durch Ammoniak alkalisch gemachten Lösung: weisses, wasserhaltiges Schwefelzink (ZnS), in Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Salpetersäure löslich, unlöslich in Essigsäure.

Schwefelwasserstoff (H_2S), nach vorherigem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure: keine Fällung. Stellt man eine essigsaure Lösung her, indem man die schwefelsaure oder chlorwasserstoffsaure Lösung des Zinks mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt, so wird das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig als weisses *Schwefelzink* (ZnS) abgeschieden.

Eisen.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle erhitzt, geht es in Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4) über.

Verdünnte Schwefelsäure löst es unter Wasserstoffgasent-

wickelung zu Eisenoxydulsulfat ($FeSO_4$), Chlorwasserstoffsäure zu Eisenchlorür ($FeCl_2$). Da das Roheisen stets Kohlenstoff, sowohl chemisch gebunden, wie als Graphit enthält, so riecht das Wasserstoffgas nach Kohlenwasserstoff; der nicht gebundene Kohlenstoff (Graphit) bleibt beim Lösen zurück. Dieser ist durch Filtration zu trennen.

Das Filtrat wird gefällt durch:

Kali-, *Natronlauge* oder *Ammoniak* (NH_3): weisslichgrünes Eisenhydroxydul ($Fe(OH)_2$). Bei Zutritt der Luft wird der Niederschlag zuerst grün und schliesslich rothbraun, indem derselbe in Eisenhydroxyd ($Fe_2(OH)_6$) übergeht.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses Eisenoxydulcarbonat ($FeCO_3$), ebenfalls allmälich in Eisenhydroxyd übergehend.

Kaliumferricyanid ($K_6Fe_2Cy_{12}$): blaues Ferro-Ferricyanid (Turnbullblau).

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 3FeCl_2 = Fe_5Cy_{12} + 6KCl.$$

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$): schwarzes Schwefeleisen (FeS), in verdünnten Säuren (unter Schwefelwasserstoffentwicklung) leicht löslich.

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4Cl.$$

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Schwefelwasserstoff (H_2S) erzeugt keine Fällung.

Versetzt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit einer Auflösung von *Kaliumpermanganat* ($KMnO_4$), so verschwindet die Farbe des letzteren, indem sich das Eisenoxydulsalz auf Kosten des Sauerstoffs der Uebermangansäure zu Eisenoxydsalz oxydirt. Erst nach vollständiger Oxydation des ersteren Salzes bleibt die Färbung der Kaliumpermanganatlösung bestehen.

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Versetzt man die Auflösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure und erwärmt, so bildet sich Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) resp. Eisenoxydsulfat ($Fe_2(SO_4)_3$), während Stickstoffoxydgas entweicht.

$$6FeCl_2 + 6HCl + 2HNO_3 = 3Fe_2Cl_6 + 4H_2O + 2NO.$$

In dieser Lösung erzeugt:

Kali-, Natronlauge oder *Ammoniak* (NH_3) einen rothbraunen Niederschlag von Eisenhydroxyd ($Fe_2(OH)_6$). Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und eine geringe Menge zu einer Boraxperle gefügt. In der Oxydationsflamme wird die Perle, so lange dieselbe warm ist, gelb gefärbt. Kalt ist die Perle farblos. Hat man viel Eisenoxyd hinzugesetzt, so erscheint sie warm roth und nach dem Erkalten gelb.

Ferrocyankalium (K_4FeCy_6): blaues Ferri-Ferrocyanid (Berlinerblau Fe_7Cy_{18}).

$$3K_4FeCy_6 + 2Fe_2Cl_6 = Fe_7Cy_{18} + 12KCl.$$

Rhodankalium (Sulfocyankalium KSCN): eine blutrothe Färbung von Sulfocyaneisen ($Fe_2(SCN)_6$), auf Zusatz von Alkalien verschwindend. Beim Schütteln mit Aether geht das Sulfocyaneisen in denselben über.

$$Fe_2Cl_6 + 6KSCN = Fe_2(SCN)_6 + 6KCl.$$

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$): schwarzes, wasserhaltiges Schwefeleisen (FeS).

$$Fe_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + 6NH_4Cl + S.$$

Schwefelwasserstoff reducirt die Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, unter Abscheidung von Schwefel.

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl.$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + S + H_2SO_4.$$

Schwefelige Säure verhält sich wie Schwefelwasserstoff, nur erfolgt die Reduction ohne Schwefelabscheidung.

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Mangansuperoxyd MnO_2.

(Braunstein.)

Zerfällt beim Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle in Manganoxyduloxyd und Sauerstoff.

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O.$$

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in lösliches Manganoxydulsulfat und Sauerstoff zerlegt.

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure bildet, besonders beim Erwärmen, lösliches Manganchlorür und Chlorgas.

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O.$$

Um in einem eisenhaltigen Braunstein das Mangan mit den unten angeführten Reagentien nachweisen zu können, muss vorerst das Eisen abgeschieden, d. h. eine Trennung des Eisens von Mangan bewirkt werden. Zu diesem Zwecke löst man den Braunstein in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, entfernt den grössten Theil der Säure durch Eindampfen, verdünnt stark mit Wasser, filtrirt, und fügt nun zu der kalten Flüssigkeit Natriumcarbonat hinzu, bis eben eine bleibende Trübung entsteht. Man säuert dann mit einigen Tropfen Essigsäure an, setzt unter Umrühren festes Natriumacetat (etwa 2 bis 3 g) hinzu und erhitzt zum Kochen. Der entstandene Niederschlag ist basisches Eisenacetat; man filtrirt denselben ab und stellt mit dem farblosen Filtrate, welches alles Mangan als Acetat enthält, folgende Reactionen an:

Kali- oder *Natronlauge*: fällt weisses Manganhydroxydul ($Mn(OH)_2$), welches bei Zutritt der Luft allmälich in braunes Manganhydroxyd ($Mn_2H_2O_4$) übergeht. Natriumhypochlorit und Bromwasser führen dasselbe in wasserhaltiges Mangansuperoxyd über.

Ammoniak (NH_3) verhält sich wie Kali- und Natronlauge. Dieser Niederschlag oxydirt sich ebenfalls und geht in $Mn_2H_2O_4$ über. Chlorammonium oder andere Ammoniumsalze verhindern die Fällung durch Ammoniak. Eine mit Chlorammonium und Ammoniak versetzte Manganoxydullösung scheidet indess beim Stehen, unter Luftzutritt allmälich alles Mangan als Oxydhydrat aus.

Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$): bildet, im Ueberschuss hinzugefügt, mit den Manganoxydulsalzen lösliche Doppelverbindungen, welche durch concentrirte Essigsäure unter Abscheidung von weissem krystallinischen *Manganoxalat* ($MnC_2O_4 + 2H_2O$) zersetzt werden. Im Uebrigen verhält sich das Manganoxalat wie das Zinkoxalat. (Siehe Zink S. 20.)

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisses Mangancarbonat ($MnCO_3$). Versetzt man die Flüssigkeit mit *Bromwasser* im

Ueberschuss und erwärmt, so oxydirt sich der Niederschlag unter Bildung von braunem Oxydhydrat. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist zuweilen roth gefärbt, wenn ein Theil des Mangans durch Brom in Uebermangansäure (Mn_2O_7) übergeführt wurde. Entfernt man aus einer solchen Lösung den Ueberschuss an Brom durch Kochen und setzt das Erwärmen unter Hinzufügen von wenig Alkohol fort, so wird die Uebermangansäure wieder reducirt.

Schwefelwasserstoff (H_2S): keine Fällung.

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$), nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak: fleischfarbiges wasserhaltiges Schwefelmangan, in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure leicht löslich. Enthält die Flüssigkeit wenig Ammoniumsalze und einen Ueberschuss von Ammoniak, so entsteht zuweilen grünes (wasserfreies) Schwefelmangan (MnS). Man erhält stets grünes Sulfür, wenn man das Mangan vor der Fällung mit Schwefelammonium durch Kochen mit Kaliumoxalat in Manganoxalat überführt [1].

Mengt man eine geringe Menge Mangansuperoxyd mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat und schmilzt auf dem Platinblech, so wird die Schmelze durch Bildung von Kaliummanganat (K_2MnO_4) grün gefärbt. Die Schmelze löst sich in Wasser mit grüner Farbe, welche auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, unter Bildung von Kaliumpermanganat ($KMnO_4$), in Roth übergeht.

Uebergiesst man Bleisuperoxyd mit Salpetersäure, fügt einige Tropfen Mangansulfatlösung hinzu und erwärmt, so bildet sich Uebermangansäure ($HMnO_4$), welche die Flüssigkeit, nach dem Absetzen des Bleisuperoxyds, schön violettroth färbt.

Die Phosphorsalzperle wird durch eine Spur von Mangansuperoxyd beim Erhitzen in der Oxydationsflamme amethystroth gefärbt. Durch Erhitzen in der Reductionsflamme wird dieselbe wieder farblos.

---

[1] Classen. Zeitschrift für analyt. Chemie. 16. 319.

Kobaltnitrat $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$.

(Salpetersaures Kobalt.)

Verliert durch Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle sein Krystallwasser und einen Theil der Salpetersäure. Wird der erhaltene Rückstand mit Soda gemengt und auf der Kohle geschmolzen, so erhält man, nach Abschlämmung der Kohle im Achatmörser, graues metallisches Kobalt (magnetisch).

Die wässerige (roth gefärbte) Lösung des Salzes wird gefällt durch:

Kali- oder *Natronlauge:* blaues basisches Salz, welches beim raschen Erhitzen bei Luftabschluss in rosenrothes Kobalthydroxydul ($Co(OH)_2$) und beim Erhitzen bei Luftzutritt in olivengrünes Kobaltoxyduloxyd übergeht. Natriumhypochlorit oder Bromwasser führen dasselbe in braunschwarzes Oxyd über.

Ammoniak (NH_3): ebensolches, im Ueberschuss mit rother Farbe löslich.

Cyankalium (KCN): rothbraunes Kobaltcyanür ($CoCy_2$), im Ueberschuss unter Bildung von Cyankobaltcyankalium ($Co_2K_4Cy_8$) löslich. Auf Zusatz von etwas gelbem Schwefelammonium färbt sich die Lösung blutroth. (Unterschied von Nickel.)

Fügt man zu der Lösung von Cyankobaltcyankalium in Cyankalium, Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss, so entsteht wieder der Niederschlag von Kobaltcyanür. Kocht man aber die Lösung von Kobaltcyankalium längere Zeit bei Luftzutritt, so entsteht auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure kein Niederschlag. Die Lösung enthält nach dem Kochen *Kobaltidcyankalium* ($Co_2K_6Cy_{12}$), aus welcher Chlorwasserstoffsäure, lösliche Kobaltcyanwasserstoffsäure

$$Co_2K_6Cy_{12} + 6HCl = Co_2Cy_{12}H_6 + 6KCl.$$

freimacht. Durch Versetzen der mit Kali- oder Natronlauge alkalisch gemachten Lösung von Cyankobaltcyankalium mit Natriumhypochlorit oder Bromwasser wird ebenfalls, ohne dass eine Fällung entsteht, Kobaltidcyankalium gebildet. (Unterschied von Nickel.)

Kaliumnitrit (KNO_2): nach vorherigem Ansäuern mit Essigsäure [1]), gelbes Kalium-Kobaltnitrit

$$2Co(NO_3)_2 + 14KNO_2 + 4C_2H_4O_2 = Co_2K_6(NO_2)_{12} + 4KNO_3 + 4KC_2H_3O_2 + 2NO + 2H_2O.$$

In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Zur Nachweisung von geringen Mengen von Kobalt, als Kalium-Kobaltnitrit, verdampft man die Auflösung fast zur Trockne, versetzt mit Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss, fügt tropfenweise Essigsäure hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst wird und übersättigt dann mit einer concentrirten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumnitrit. Zur vollständigen Abscheidung geringer Mengen Kalium-Kobaltnitrit muss die Flüssigkeit 12 Stunden stehen bleiben.

Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$) färbt selbst verdünnte, schwach gefärbte Kobaltlösungen intensiv roth, indem sich ein lösliches Doppelsalz von Kalium-Kobaltoxalat bildet. Uebersättigt man eine solche Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure und erhitzt zum Kochen, so scheidet sich das Kobalt als rothes krystallinisches *Kobaltoxalat* ($CoC_2O_4 + 2H_2O$) aus. In concentrirten Kobaltlösungen wird bei ungenügendem Zusatz von Kaliumoxalat ein Theil des Kobaltoxalats auch ohne Essigsäure abgeschieden. (Siehe auch Zink S. 20 und Braunstein S. 23.)

Schwefelwasserstoff (H_2S): keine Fällung.

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$): schwarzer, wasserhaltiger Niederschlag von Schwefelkobalt (CoS), in verdünnter Salzsäure unlöslich.

Die Phosphorsalzperle wird durch Kobaltverbindungen sowohl in der Oxydations- als in der Reductionsflamme intensiv blau gefärbt. (Unterschied von Wolframsäure.)

---

[1]) Das Ansäuern mit Essigsäure bezweckt die Bildung von freier salpetriger Säure, welche sich partiell, unter Bildung von Stickoxydgas, zersetzt.

Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7H_2O$).

(Schwefelsaures Nickel.)

Verhält sich beim Erhitzen vor dem Löthrohr ähnlich wie das Kobaltnitrat. Der Rückstand wird auf Zusatz von Natriumcarbonat und Schmelzen vor dem Löthrohr auf Kohle zu Nickel reducirt, welches, nach Abschlämmen der Kohle im Achatmörser, als graues, magnetisches Pulver zurückbleibt.

Die grüne, wässerige Lösung wird gefällt durch:

Kali- oder *Natronlauge:* grünes Nickelhydroxydul ($Ni(OH)_2$), welches auf Zusatz von Natriumhypochlorit, oder alkalischem Bromwasser, in schwarzes, wasserhaltiges Oxyd übergeht. Cyankalium, Ammoniak und Essigsäure reduciren das schwarze Oxyd wiederum zu Oxydul. (Unterschied von Kobalt.)

Ammoniak (NH_3): ebensolches, im Ueberschuss mit blauer Farbe löslich.

Cyankalium (KCN): grünlichweisses Nickelcyanür ($NiCy_2$), im Ueberschuss als Cyannickelcyankalium ($Ni_2K_4Cy_8$) löslich. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus dieser Lösung wiederum Nickelcyanür aus. Dasselbe findet statt, wenn man die Lösung des Doppelsalzes in Cyankalium vorher längere Zeit bei Luftzutritt gekocht hat. (Unterschied von Kobalt.)

Versetzt man die Lösung von Cyannickelcyankalium mit frisch bereitetem Natriumhypochlorit (NaClO) oder alkalischem Bromwasser und kocht, so wird das Nickel als schwarzes wasserhaltiges Nickelhydroxyd ($Ni_2H_2O_4$) gefällt. (Unterschied von Kobalt.)

Kaliumnitrit (KNO_2) erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Kobalt.)

Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$) verhält sich gegen Nickelsalze ähnlich wie gegen Kobalt. Auf Zusatz dieses Reagens entsteht eine intensiv grüne Flüssigkeit, aus welcher concentrirte Essigsäure blaugrünes Nickeloxalat ($NiC_2O_4 + 2H_2O$) abscheidet.

Schwefelwasserstoff (H_2S): keine Fällung.

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$): schwarzes Schwefelnickel (NiS), in überschüssigem Schwefelammonium etwas löslich,

weshalb die filtrirte Flüssigkeit dunkel gefärbt ist. Auf Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction wird das gelöste Schwefelnickel wieder gefällt.

Die Nickeloxydulverbindungen färben die heisse Borax- oder Phosphorsalzperle violettroth. Die Boraxperle wird in der Reductionsflamme grau (durch Reduction des Nickeloxyduls zu Nickel).

Uranylnitrat $UrO_2(NO_3)_2 + 4H_2O$.

(Salpetersaures Uran.)

Durch Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle verliert das Salz vorerst das Krystallwasser und die Salpetersäure und geht alsdann in schwarzes Uranoxydoxydul (Ur_3O_8) über.

Die gelbe, wässerige Lösung des Salzes wird gefällt durch:

Kali- oder *Natronlauge:* gelbes Kalium- oder Natriumuranat ($Na_2Ur_2O_7$), löslich in Natrium- und Ammoniumcarbonat.

$$2UrO_2(NO_3)_2 + 6NaHO = Na_2Ur_2O_7 + 4NaNO_3 + 3H_2O.$$

Ammoniak (NH_3): gelbes, flockiges Ammoniumuranat ($(NH_4)_2Ur_2O_7$).

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): blassgelbes, flockiges Uranylnatriumcarbonat ($UrO_2CO_3 + 2Na_2CO_3$), im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich und beim Kochen der Flüssigkeit wieder fällbar.

Ammoniumcarbonat ($(NH_4)_3HC_2O_6$): gelber Niederschlag von Uranylammoniumcarbonat, im Ueberschuss leicht auflöslich.

Natriumphosphat (Na_2HPO_4): gelbes, flockiges Uranylphosphat.

Ferrocyankalium (K_4FeCy_6): rothbraunes Uranferrocyanid.

Schwefelwasserstoff (H_2S) bewirkt keine Fällung.

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$): dunkelbraunes Uranylsulfid (UrO_2S), im Ueberschuss nicht löslich, in Ammonium- und Natriumcarbonat leicht auflöslich.

$$UrO_2(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = UrO_2S + 2NH_4NO_3.$$

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Uranoxyd-

salze in der Oxydationsflamme gelb, in der Reductionsflamme grün gefärbt.

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$.

(Zweifach chromsaures Kalium.)

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Wird das Salz auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, so wird es reducirt; der grüne Rückstand besteht aus Chromoxyd (Cr_2O_3) und Kaliumcarbonat (K_2CO_3).

Zur Nachweisung der Chromsäure (CrO_3) versetzt man die wässerige Auflösung des Salzes mit:

Chlorbaryum ($BaCl_2$): gelber, pulveriger Niederschlag von Baryumchromat ($BaCrO_4$), löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Essigsäure.

Quecksilbernitrat ($Hg_2(NO_3)_2$): rothes Quecksilberchromat (Hg_2CrO_4), in Salpetersäure löslich.

Bleiacetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$): gelber Niederschlag von Bleichromat ($PbCrO_4$), in verdünnter Salpetersäure löslich.

Silbernitrat ($AgNO_3$): rothbrauner Niederschlag von Silberchromat (Ag_2CrO_4), löslich in Salpetersäure.

Schwefelwasserstoff reducirt die angesäuerte Lösung, besonders beim Erwärmen, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel, zu grünem Chromoxydsalz, welches in Auflösung bleibt.

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Versetzt man diese Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, so fällt graublaues oder grünblaues Chromhydroxyd.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$), im Ueberschuss hinzugefügt, fällt grünes Chromhydroxyd, neben Schwefel.

$$K_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2S + H_2O = Cr_2(OH)_6 + 3S + 2KHO + 6NH_3.$$

Giesst man in einem Reagircylinder auf Wasserstoffsuperoxyd (circa 10 ccm) etwas Aether (circa 3 ccm) und fügt einige

Tropfen der verdünnten Kaliumbichromatlösung hinzu, so wird das Wasserstoffsuperoxyd blau gefärbt. Durch Vermischen letzterer Lösung mit Aether geht die blaue Farbe (Ueberchromsäure Cr_2O_7) in den Aether über. Beim längeren Stehen wird die ätherische Lösung entfärbt.

Chlorwasserstoffsäure reducirt die Auflösung des Kaliumbichromats beim Erwärmen zu Chromchlorid (Cr_2Cl_6) und Chlorkalium. Die Reduction wird durch Hinzufügen von Alkohol beschleunigt.

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = Cr_2Cl_6 + 2KCl + 6Cl + 7H_2O.$$

$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl + 3C_2H_6O = Cr_2Cl_6 + 2KCl + 7H_2O + 3C_2H_4O \text{ (Aldehyd).}$$

Diese Flüssigkeit gibt mit:

Kali- oder *Natronlauge*: bläulichgrünes Chromhydroxyd ($Cr_2(OH)_6$), im Ueberschuss des Fällungsmittels mit grüner Farbe löslich. Beim Kochen der Flüssigkeit wird das Chromhydroxyd wieder gefällt. Wird der Niederschlag abfiltrirt, mit etwas Soda und Salpeter gemengt auf dem Platinblech geschmolzen, so erhält man eine gelbe Schmelze, welche Kaliumchromat (K_2CrO_4) enthält.

Ammoniak (NH_3): graublaues oder grünblaues Chromhydroxyd, im Ueberschuss des Fällungsmittels theilweise zu einer röthlichen Flüssigkeit auflöslich.

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): grüner Niederschlag eines basischen Salzes. Versetzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, mit Bromwasser im Ueberschuss und erwärmt, so bildet sich lösliches Natriumchromat, welches, nach Entfernung des Broms durch Kochen, die Flüssigkeit gelb färbt.

$$Cr_2H_6O_6 + 6Br + 5Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 5CO_2 + 3H_2O.$$

Die Phosphorsalz- oder Boraxperle wird in der Oxydationsflamme, wie in der Reductionsflamme durch Chromverbindungen smaragdgrün gefärbt.

Zur Nachweisung des Kaliumgehaltes führt man das chromsaure Salz zunächst in Chromoxydsalz (durch Reduction mit Schwefelwasserstoff) über und versetzt mit Ammoniak bis

zur alkalischen Reaction. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedampft, das Ammoniumsalz durch schwaches Erhitzen verflüchtigt und das Kalium in der wässerigen Lösung des Rückstandes aufgesucht. (Siehe Chlorkalium.)

Ammonium-Aluminiumsulfat.

$$Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O.$$

(Ammoniumalaun.)

Verliert beim Erhitzen im Glasröhrchen Krystallwasser und Ammoniak.

Zur Nachweisung des Aluminiums[1]) versetzt man die wässerige Auflösung mit:

Kali-, Natronlauge oder *Barytwasser,* welche weisses Aluminiumhydroxyd ($Al_2(OH)_6$) fällen, im Ueberschuss löslich.

$$Al_2(OH)_6 + 2KOH = Al_2K_2O_6H_4 + 2H_2O.$$

Beim Kochen der Flüssigkeit wird die Thonerde nicht wieder gefällt. (Unterschied von Chromoxyd.) Versetzt man indess die Lösung mit einem Ueberschuss von Chlorammonium und erhitzt, so entsteht wieder der ursprüngliche Niederschlag.

$$Al_2Na_2O_6H_4 + 2NH_4Cl = Al_2(OH)_6 + 2NaCl + 2NH_3.$$

Ammoniak (NH_3): dieselbe Fällung, im Ueberschuss unlöslich. Filtrirt man den Niederschlag ab und erhitzt, nach Befeuchten mit Kobaltnitratlösung, vor dem Löthrohr auf der Kohle, so erhält man eine blaue Masse.

Ammonium- oder *Natriumcarbonat*: ebensolches.

Schwefelwasserstoff (H_2S): keine Fällung.

Schwefelammonium ($(NH_4)_2S$): weisses Aluminiumhydroxyd, im Ueberschuss unlöslich.

$$Al_2(NH_4)_2(SO_4)_4 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 4(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S.$$

Nicht flüchtige organische Säuren (Weinsäure, Citronensäure etc.) und andere organische Substanzen, z. B. Glycerin,

---

[1]) Zur Nachweisung von Schwefelsäure und Ammoniak verfährt man nach Seite 41.

verhindern die Fällung der Thonerde durch Alkalien und Alkalicarbonate, ebenso durch Schwefelammonium.

Chlorbaryum $BaCl_2 + 2H_2O$.

Auf Platinblech erhitzt, verliert es sein Krystallwasser; erhitzt man stärker, so schmilzt das Salz und wird theilweise zerlegt. Der Rückstand enthält ein Gemisch von Chlorbaryum und Baryumhydroxyd ($Ba(OH)_2$) und reagirt alsdann alkalisch.

Zur Erkennung des Baryumgehaltes wird die wässerige Lösung des Salzes mit:

Kali- oder *Natronlauge* versetzt: weisser Niederschlag von wasserhaltigem Baryumhydroxyd.

$$BaCl_2 + 2NaOH = Ba(OH)_2 + 2NaCl.$$

Verdünnte Auflösungen werden nicht gefällt.

Ammoniak erzeugt keine Fällung; enthält das Reagens Kohlensäure, so entsteht eine geringe Trübung von Baryumcarbonat ($BaCO_3$).

Ammonium- oder *Natriumcarbonat:* weisses Baryumcarbonat, in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, unter Aufbrausen löslich.

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCl.$$

Ammoniumoxalat ($(NH_4)_2C_2O_4$): weisses Baryumoxalat ($BaC_2O_4 + H_2O$), in frisch gefälltem Zustande in Oxalsäure und Essigsäure löslich.

Verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4) oder in Wasser lösliche Sulfate, selbst eine Auflösung von *Calciumsulfat* ($CaSO_4$), erzeugen einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat ($BaSO_4$), in verdünnten Säuren unlöslich.

$$BaCl_2 + CaSO_4 = BaSO_4 + CaCl_2.$$

Natriumphosphat (Na_2HPO_4): weisses Baryumphosphat ($BaHPO_4$), in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure löslich.

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 = BaHPO_4 + 2NaCl.$$

Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$): gelbe Fällung von Baryum-

chromat ($BaCrO_4$), in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure auflöslich.

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl.$$

Die Fällung ist nur vollständig, wenn gleichzeitig Natriumacetat zu der Flüssigkeit hinzugefügt wurde.

Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiFl_6): weisses durchscheinendes Kieselfluorbaryum ($BaSiFl_6$), in Säuren löslich.

$$BaCl_2 + H_2SiFl_6 = BaSiFl_6 + 2HCl.$$

Auf Zusatz von Alkohol erfolgt auch in sauren Lösungen vollständige Ausscheidung des Niederschlages.

Am Platindraht in die Flamme gebracht, färbt das Chlorbaryum dieselbe gelblichgrün.

Das Baryumspectrum zeigt mehrere characteristische grüne Linien. (Siehe die Spectraltafel.)

Baryumcarbonat $BaCO_3$.

(Kohlensaures Baryum.)

Wird durch Erhitzen auf Platinblech nicht verändert. Baryumcarbonat ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, unter Entwickelung von Kohlensäuregas.

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Wendet man verdünnte Schwefelsäure an, so bildet sich unlösliches Baryumsulfat ($BaSO_4$).

Zur Nachweisung des Baryums löst man eine Probe der Verbindung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und entfernt die überschüssige Säure durch Eindampfen. Der Rückstand besteht aus Chlorbaryum ($BaCl_2$).

Baryumsulfat $BaSO_4$.

(Schwefelsaures Baryum.)

Auf Platinblech erhitzt, erleidet es keine Veränderung. Die Verbindung ist in Säuren unlöslich. Um dieselbe in Lösung zu bringen, aufzuschliessen (d. h. in eine in Säuren lösliche Verbindung überzuführen), mengt man eine kleine

Probe mit dem 3—4fachen Gewichte an Natriumcarbonat (calcinirte Soda) und schmilzt auf dem Platinblech. Die Schmelze enthält (neben unzersetztem Natriumcarbonat) Baryumcarbonat und Natriumsulfat.

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Natriumsulfat löst sich in Wasser, während Baryumcarbonat unlöslich ist. Man kocht daher mit Wasser aus, filtrirt vom Baryumcarbonat ab und wäscht dieses so lange aus, bis ein Tropfen der filtrirten Flüssigkeit, auf dem Platinblech eingedampft, keinen Rückstand hinterlässt.

Zur Nachweisung des Baryums wird das Baryumcarbonat durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure in Chlorbaryum übergeführt und dieses, wie Seite 32 angegeben, auf den Baryumgehalt untersucht.

Zur Erkennung der Schwefelsäure wird das Filtrat vom Baryumcarbonat, welches noch Natriumcarbonat enthält, zur Zersetzung des letzteren, mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt, erwärmt, bis die Kohlensäure ausgetrieben, und die Schwefelsäure wie beim Kaliumsulfat (S. 41) nachgewiesen.

Chlorstrontium $SrCl_2 + 6H_2O$.

Verliert beim Erhitzen auf Platinblech sein Krystallwasser. Die wässerige Lösung des Salzes verhält sich gegen:

Kali- oder *Natronlauge, Ammoniak, Ammonium-* oder *Natriumcarbonat* wie Chlorbaryum.

Oxalsaures Ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4$); weisses Strontiumoxalat ($2SrC_2O_4 + 5H_2O$), in verdünnter Oxalsäure und Essigsäure schwer löslich.

Verdünnte Schwefelsäure oder in Wasser lösliche Sulfate (auch Gypslösung) erzeugen, nach einiger Zeit, weisses Strontiumsulfat ($SrSO_4$), in freien Säuren schwer löslich. Verdünnte Lösungen werden erst nach längerem Stehen gefällt. (Unterschied von Baryumverbindungen, deren Lösungen auch bei starker Verdünnung sofort getrübt werden.)

Kaliumbichromat und *Kieselfluorwasserstoffsäure* bringen in Strontiumlösungen keine Fällung hervor. (Unterschied von

den Baryumsalzen.) Die mit Kaliumbichromat versetzte und erwärmte Lösung gibt auf Zusatz von Ammoniak gelbes Strontiumchromat.

Chlorstrontium färbt, am Platindraht in die Flamme gebracht, dieselbe schön carminroth. (Unterschied von den Baryumverbindungen.)

Für das Strontiumspectrum sind besonders die mit $\beta\gamma$, α und δ bezeichneten Linien charakteristisch. (Siehe Spectraltafel.)

Calciumcarbonat $CaCO_3$.

(Kohlensaures Calcium.)

Wird durch Erhitzen auf Platinblech nicht verändert. Durch starkes Glühen verliert das Calciumcarbonat die Kohlensäure, und geht in Calciumoxyd (kaustischer Kalk CaO) über.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich; in Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von Chlorcalcium und Kohlensäure, welche unter Aufbrausen entweicht, leicht löslich.

In der chlorwasserstoffsauren Lösung bringen hervor:

Kali- oder *Natronlauge:* weissen Niederschlag von Calciumhydroxyd ($Ca(OH)_2$).

$$CaCl_2 + 2NaOH = Ca(OH)_2 + 2NaCl.$$

Da der Niederschlag in vielem Wasser auflöslich ist (Kalkwasser), so entsteht in verdünnten Lösungen keine Fällung.

Ammonium- oder *Natriumcarbonat* ($(NH_4)_3HC_2O_6$) (oder Na_2CO_3); weisses Calciumcarbonat ($CaCO_3$).

Ammoniak (NH_3) erzeugt keine Fällung.

Calciumsulfat ($CaSO_4$) ebenfalls keinen Niederschlag (Unterschied der Calciumverbindungen gegenüber den Baryum- und Strontiumverbindungen.)

Ammoniumoxalat ($(NH_4)_2C_2O_4$), nachdem die freie Salzsäure durch Ammoniak neutralisirt wurde, selbst in den verdünntesten Lösungen, einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat ($CaC_2O_4 + H_2O$).

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

Gegen *Kaliumbichromat*, *Kaliumchromat* und *Kieselfluor-*

wasserstoffsäure verhalten sich die Calciumlösungen indifferent. (Unterschied von den Baryumverbindungen.)

Am Platindraht in die Flamme gebracht, färbt das Chlorcalcium dieselbe gelblichroth. (Unterschied von Strontium und Baryum.)

Das Calciumspectrum ist namentlich durch die Linien α β und γ ausgezeichnet. (Siehe Spectraltafel.)

Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$.

(Phosphorsaures Calcium.)

Verhält sich beim Erhitzen auf Platinblech ähnlich wie Calciumcarbonat. Das Salz ist in Wasser unlöslich, leicht auflöslich in Salz- oder Salpetersäure. Versetzt man diese Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, so entsteht ein weisser Niederschlag von Calciumphosphat. Zur Nachweisung des Calcium- und Phosphorsäure-Gehaltes versetzt man die salpetersaure Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure und fügt ein gleiches Volumen Alkohol hinzu. Der Niederschlag ist Calciumsulfat ($CaSO_4$).

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Von diesem filtrirt man ab, wäscht mit Alkohol aus und untersucht das Filtrat (nachdem man den Alkohol durch längeres Kochen oder Eindampfen verjagt hat) mit Chlormagnesiumlösung oder Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure. (Siehe Natriumphosphat.)

Das Calciumsulfat löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und untersucht die Lösung wie beim Calciumcarbonat.

Calciumphosphat färbt die Gas- oder Löthrohrflamme grün, nach vorherigem Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure erscheint die Färbung orangegelb, wie beim Chlorcalcium.

Erhitzt man eine kleine Menge eines Phosphates mit Magnesiumpulver in einem Probirröhrchen und befeuchtet den Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser, so bemerkt man den charakteristischen Geruch nach Phosphorwasserstoff (PH_3).

$$2Ca_3P_2 + 14H_2O = Ca(H_2PO_2)_2 + 5Ca(OH)_2 + 8H + 2PH_3.$$

Fluorcalcium $CaFl_2$.

(Flussspath.)

Wird durch schwaches Erhitzen auf Platinblech nicht verändert; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung.

In Wasser unlöslich, in gepulvertem Zustande in Salz- oder Salpetersäure löslich.

Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Fluorcalcium zersetzt, es bildet sich Calciumsulfat und Fluorwasserstoffsäure.

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl.$$

Zur Erkennung des Calciumgehaltes dampft man die überschüssige Schwefelsäure im Sandbade ab, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure und verfährt wie beim Calciumcarbonat.

Zur Nachweisung des Fluorgehaltes mengt man eine Probe der Verbindung mit Kieselsäure, übergiesst in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt schwach.

$$2CaFl_2 + SiO_2 + 2H_2SO_4 = SiFl_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

oder:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl$$
$$4HFl + SiO_2 = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Hält man einen mit Wasser befeuchteten Glasstab an den Rand der Probirröhre, so überzieht er sich mit einer weissen Haut von Kieselsäure.

$$3SiFl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2SiFl_6.$$

Beim Erhitzen am Platindraht wird die Gas- oder Löthrohrflamme durch eine mit Salzsäure befeuchtete Probe von Fluorcalcium röthlich gefärbt.

Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$.

(Schwefelsaures Magnesium. Bittersalz.)

Verliert beim Erhitzen im Glasröhrchen sein Krystallwasser.

Die wässerige Auflösung versetzt man zur Erkennung des Magnesiums mit:

Kali- oder *Natronlauge, Baryt-* oder *Kalkwasser:* weisser Niederschlag von Magnesiumhydroxyd ($Mg(OH)_2$)[1]). Die Abscheidung des Niederschlages wird durch Erwärmen der Flüssigkeit wesentlich unterstützt. Die Gegenwart von Ammoniumsalzen verhindert die Fällung.

Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Natronlauge, hierauf mit ebensoviel *Jodlösung* (Auflösung von Jod in Jodkalium), so färbt sich der durch Natronlauge entstandene Niederschlag braun.

Ammoniak (NH_3) fällt die Hälfte des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd. (Unterschied von Baryum, Strontium und Calcium.) Chlorammonium verhindert die Fällung.

$$2MgSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + (NH_4)_2Mg(SO_4)_2.$$

Natriumcarbonat (Na_2CO_3): weisser, gallertartiger Niederschlag von basischem Magnesiumcarbonat ($3MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4H_2O$).

Ammoniumcarbonat ($(NH_4)_3HC_2O_6$): in verdünnten Lösungen keine Fällung. (Unterschied von Baryum-, Strontium- und Calciumverbindungen.)

Versetzt man die Magnesiumsulfatlösung mit einem Ueberschuss von Chlorammonium, dann mit Ammoniak und fügt zu der klaren Flüssigkeit[2]) *Phosphorsalzlösung* (NH_4NaHPO_4) hinzu, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat ($MgNH_4PO_4 + 6H_2O$; siehe Natriumphosphat).

Fügt man zu der concentrirten Auflösung des Magnesiumsulfats Ammonium- oder Kaliumoxalat, so bleibt die Flüssigkeit klar, indem sich lösliches Ammonium(Kalium)-Magnesiumoxalat bildet. Erwärmt man diese Flüssigkeit und fügt dann ein gleiches Volumen concentrirte Essigsäure hinzu, so wird

---

[1]) Bei Anwendung von Baryt- oder Kalkwasser bildet sich, neben $Mg(OH)_2$, gleichzeitig ein Niederschlag von $BaSO_4$ resp. $CaSO_4$.

[2]) Hat sich auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag gebildet, so war nicht genügend Chlorammonium vorhanden. (Siehe Natriumphosphat, Anmerkung.)

das Doppelsalz unter Abscheidung von krystallinischem Magnesiumoxalat ($MgC_2O_4 + 2H_2O$) zersetzt.

Die Nachweisung der Schwefelsäure geschieht wie beim Kaliumsulfat (S. 41).

Die Gas- oder Löthrohrflamme wird durch Magnesiumsulfat nicht gefärbt.

Chlorkalium KCl.

Erhitzt man eine kleine Menge des Salzes auf Platinblech, so verknistert es und schmilzt schliesslich bei stärkerem Erhitzen.

Das Salz ist leicht auflöslich in Wasser. Der Kaliumgehalt wird in der concentrirten wässerigen Auflösung nachgewiesen durch:

Platinchlorid ($PtCl_4$)[1]: gelber, krystallinischer Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

$$2KCl + PtCl_4 = K_2PtCl_6.$$

Ist die Auflösung verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Zusatz von Alkohol beschleunigt die Abscheidung desselben.

Zur Nachweisung von geringen Mengen Kalium verdampft man die Lösung des Salzes auf Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne und fügt nach dem Erkalten Alkohol hinzu. Das auf diese Weise erhaltene Kaliumplatinchlorid zeichnet sich durch seine krystallinische Beschaffenheit und dunkelgelbe Farbe besonders aus.

Weinsäure ($C_4H_6O_6$): oder besser Weinsäure und Natriumacetat[2]), ferner *Natriumhydrotartrat*, weisser, krystallinischer Niederschlag von Kaliumhydrotartrat (Weinstein $C_4H_5KO_6$), dessen Abscheidung durch starkes Schütteln oder Zusatz von Alkohol befördert wird.

$$KCl + C_4H_6O_6 = C_4H_5KO_6 + HCl.$$
$$KCl + C_4H_5O_6Na = C_4H_5O_6K + NaCl.$$

---

[1]) Richtiger: *Wasserstoffplatinchlorid* (H_2PtCl_6).
$$2KCl + H_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + 2HCl.$$

[2]) Zur Ueberführung der bei der Reaction frei werdenden Salzsäure in Chlornatrium.

Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiFl_6): weisser, durchscheinender, bei auffallendem Licht irisirender Niederschlag von Kieselfluorkalium (K_2SiFl_6).

$$2KCl + H_2SiFl_6 = K_2SiFl_6 + 2HCl.$$

Diese Niederschläge sind alle in vielem Wasser und verdünnten Säuren löslich; verdünnte Auflösungen von Chlorkalium oder anderen Kaliumsalzen werden daher durch vorstehend angegebene Reagentien gar nicht, oder erst bei längerem Stehen der Flüssigkeiten gefällt.

Taucht man das angefeuchtete Ende eines Platindrahtes, welches man ösenförmig umgebogen hat, in gepulvertes Chlorkalium und erhitzt in der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenschen Gasbrenners, so wird diese deutlich violett gefärbt. Diese Färbung ist auch sichtbar, wenn man die Flamme durch blaues Kobaltglas oder eine Schicht Indigolösung [1]) beobachtet. (Unterschied von den Natriumverbindungen.)

Das Kaliumspectrum zeigt die für dasselbe besonders charakteristischen Linien α und β. (Siehe Spectraltafel.)

Zur Erkennung der Chlorwasserstoffsäure versetzt man einen Theil der Lösung mit:

Silbernitrat ($AgNO_3$): weisser, flockiger Niederschlag von Chlorsilber ($AgCl$).

$$KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3.$$

Der Niederschlag ist in Säuren unlöslich, er verschwindet dagegen leicht auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$). Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Chlorsilber durch verdünnte Salpetersäure wieder gefällt. Am Licht färbt sich der Niederschlag allmälich dunkel.

Bleiacetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$): weisses, krystallinisches Chlorblei ($PbCl_2$).

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2KCl = PbCl_2 + 2KC_2H_3O_2.$$

Dieser Niederschlag ist in vielem, besonders heissem Wasser löslich. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorblei in kleinen Nadeln theilweise wieder aus.

---

[1]) Man füllt die Indigolösung in ein flaches Glasgefäss mit parallelen Wänden.

Quecksilberoxydulnitrat ($Hg_2(NO_3)_2$): weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel Hg_2Cl_2), in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KCl = Hg_2Cl_2 + 2KNO_3.$$

Bringt man eine Probe des trockenen Chlorkaliums in einen Probircylinder und übergiesst mit etwas *concentrirter Schwefelsäure*, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure, die an dem stechenden Geruch erkennbar ist.

$$KCl + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCl.$$

Mengt man eine kleine Menge von trockenem Chlorkalium mit etwa dem dreifachen Gewichte an *Kaliumbichromat* ($K_2Cr_2O_7$), bringt das Gemisch in eine kleine tubulirte Retorte, übergiesst mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so destillirt Chlorchromsäure (Chromoxychlorid CrO_2Cl_2) über. Leitet man das Destillat in verdünnte *Natronlauge*, so setzt sich die Chlorchromsäure mit dem Natriumhydroxyd um zu Natriumchromat (Na_2CrO_4) und Chlornatrium (NaCl). Das Natriumchromat färbt die Natronlauge mehr oder weniger gelb.

$$CrO_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O.$$

Dieses Verfahren ist besonders geeignet, die Nachweisung der Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von anderen Säuren, welche sich gegen Silbernitrat ähnlich wie diese verhalten (vorzugsweise Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure), zu führen.

Kaliumsulfat K_2SO_4.

(Schwefelsaures Kalium.)

Auf dem Platinblech erhitzt, verhält sich das Salz ähnlich wie Chlorkalium.

In Wasser leicht auflöslich; in der concentrirten Auflösung kann der Kaliumgehalt, wie beim Chlorkalium, nachgewiesen werden.

Zur Erkennung der Schwefelsäure versetzt man die Auflösung mit:

Chlorbaryum ($BaCl_2$): weisser, pulveriger Niederschlag von Baryumsulfat ($BaSO_4$), in allen verdünnten Säuren unlöslich.

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl.$$

Fügt man die Auflösung von Kaliumnitrit zu Eisenoxydulsulfatlösung, so färbt sich die Flüssigkeit schwarz.

$$4FeSO_4 + 2KNO_2 + 2H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2NO + 2Fe(OH)_2.$$

Die Färbung wird durch Auflösung des entstehenden Stickoxydgases in Eisenoxydulsulfat hervorgerufen.

Uebergiesst man die trockene Verbindung mit etwas verdünnter Schwefelsäure, so entstehen die rothen Dämpfe der salpetrigen Säure. (Unterschied von Salpetersäure.)

$$2KNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + K_2SO_4.$$

Kaliumnitrat KNO_3.

(Salpetersaures Kalium, Salpeter.)

Bei schwachem Erhitzen auf Platinblech schmilzt die Verbindung ohne Zersetzung. Erhitzt man stärker, so gibt sie Sauerstoff ab; der Rückstand enthält Kaliumnitrit (KNO_2).

Erhitzt man eine kleine Probe des Salzes vor dem Löthrohr auf der Kohle, so verpufft dieselbe unter Zurücklassung von Kaliumcarbonat (K_2CO_3).

Der Kaliumgehalt wird wie beim Chlorkalium erkannt.

Zur Erkennung der Salpetersäure fügt man zu einer kleinen Probe des trockenen Salzes einige Kupferstreifen (oder Feilspäne), bringt das Gemenge in eine Probirröhre und übergiesst mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. Es entwickelt sich sodann Stickoxyd (NO), welches in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft braunrothe Dämpfe von Untersalpetersäure (NO_2) gibt.

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3.$$

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Fügt man zu einer Auflösung von Kaliumnitrat eine kalt gesättigte Auflösung von *Eisenoxydulsulfat* in Wasser und setzt hierauf (indem man das Probirglas neigt) *tropfenweise* concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeitsschichten ein brauner Ring. (Unter-

schied von der salpetrigen Säure, welche die Reaction ohne Schwefelsäure gibt.)

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O.$$

Der braune Ring wird durch Auflösung des Stickstoffoxydgases in Eisenoxydulsulfat hervorgerufen.

Bringt man zu der Kaliumnitratlösung etwas *Zinkstaub*, einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und schüttelt, so wird das Kaliumnitrat in *Kaliumnitrit* (KNO_2) umgewandelt.

$$KNO_3 + Zn + H_2SO_4 = KNO_2 + ZnSO_4 + H_2O.$$

Versetzt man diese Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung und fügt alsdann Jodkalium hinzu, so entsteht blaue *Jodstärke*. (Siehe Kaliumnitrit.)

Jodkalium KJ.

Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt das Salz ohne Zersetzung.

Zur Erkennung des Kaliumgehaltes auf nassem Wege muss das Jod zuerst entfernt werden. Zu diesem Zwecke übergiesst man die trockene Substanz in einer kleinen Porzellanschale mit etwas concentrirter Schwefelsäure, erwärmt (es treten hierbei die violettgefärbten Joddämpfe auf) und verdampft schliesslich den Ueberschuss an Schwefelsäure im Sandbade, bis keine weissen Schwefelsäuredämpfe mehr auftreten. Der Rückstand besteht aus *Kaliumsulfat*.

$$2KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HJ$$ [1].

Das Kalium wird, wie Seite 39 angegeben, nachgewiesen.

Zur Nachweisung des Jodgehaltes versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit:

Silbernitrat ($AgNO_3$): gelblicher Niederschlag von Jodsilber (AgJ), unlöslich in Salpetersäure, sehr schwer in Ammoniak auflöslich.

Quecksilberoxydulnitrat ($Hg_2(NO_3)_2$) im Ueberschusse [2]: gelblichgrünes Quecksilberjodür (Hg_2J_2).

---

[1] Die Jodwasserstoffsäure wird durch die Schwefelsäure theilweise unter Abscheidung von Jod zersetzt.

[2] Fügt man nur einige Tropfen $Hg_2(NO_3)_2$ hinzu, ist also KJ im

Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) im Ueberschusse[1]: rother Niederschlag von Quecksilberjodid (HgJ_2).

$$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl.$$

Palladiumchlorür ($PdCl_2$): schwarzes Palladiumjodür (PdJ_2).

Versetzt man eine geringe Menge Jodkaliumlösung mit einigen Tropfen *Chlorwasser* oder mit *Kaliumbichromatlösung* ($K_2Cr_2O_7$) und verdünnter Schwefelsäure, oder auch mit *rauchender Salpetersäure*, so wird Jod frei.

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

$$6KJ + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 6J + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O.$$

$$2HJ + NO_2 = 2J + NO + H_2O.$$

Fügt man nun *Chloroform* ($CHCl_3$) oder *Schwefelkohlenstoff* (CS_2) hinzu und schüttelt, so wird das freigewordene Jod davon aufgenommen und färbt die Flüssigkeit violett.

Mit *Mangansuperoxyd* und concentrirter *Schwefelsäure* erwärmt, entwickeln sich violettrothe Dämpfe von Jod.

$$2KJ + MnO_2 + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + 2J + 2H_2O.$$

Bromkalium KBr.

Erhitzt man eine Probe der Verbindung auf Platinblech, so verknistert dieselbe ähnlich wie das Chlorkalium und schmilzt schliesslich zu einer klaren Flüssigkeit.

Zur Erkennung des Kaliumgehaltes verfährt man genau, wie beim Jodkalium angegeben; es treten beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure braunrothgefärbte Bromdämpfe auf.

Zur Erkennung des Bromgehaltes versetzt man einen Theil der wässerigen Auflösung mit:

Ueberschusse vorhanden, so scheidet sich graues metallisches Quecksilber aus, unter Bildung von Kaliumquecksilberjodid (K_2HgJ_4; siehe Quecksilberoxydulnitrat).

[1]) Dieser Niederschlag entsteht ebenfalls nur dann, wenn das $HgCl_2$ vorwaltet. Im anderen Falle bildet sich in KJ lösliches Kaliumquecksilberjodid. $HgJ_2 + 2KJ = K_2HgJ_4$.

Silbernitrat ($AgNO_3$): gelblichweisser Niederschlag von Bromsilber ($AgBr$), unlöslich in Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak.

Quecksilberoxydulnitrat ($Hg_2(NO_3)_2$): es entsteht Quecksilberbromür (Hg_2Br_2), von derselben Farbe wie das Bromsilber.

Palladiumchlorür ($PdCl_2$) bringt keine Fällung hervor. (Unterschied von Jod.)

Versetzt man die wässerige Lösung vom Bromkalium mit etwas *Chlorwasser*, so wird die Flüssigkeit, in Folge ausgeschiedenen *Broms*, braun gefärbt. Schüttelt man diese mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so geht das Brom in diese Substanzen über und färbt sie gelb oder braunroth.

Mit *Mangansuperoxyd* und concentrirter *Schwefelsäure* zersetzen sich die Brommetalle ebenso wie die Jodverbindungen; beim Erwärmen treten braunrothe Dämpfe von Brom auf.

Kaliumhydrooxalat $C_2O_4KH + H_2O$.

(Saures oxalsaures Kalium. Kleesalz.)

Im Glasröhrchen erhitzt, verliert es zuerst das Krystallwasser; erhitzt man stärker, so tritt Zersetzung ein, es entweicht Kohlenoxydgas (mit blauer Flamme brennbar) nebst Kohlensäure, und der Rückstand besteht aus Kaliumcarbonat.

$$2C_2O_4KH = K_2CO_3 + 2CO + CO_2 + H_2O.$$

Zur Erkennung des Kaliumgehaltes führt man die Verbindung durch mässiges Glühen im Porzellantiegel in Kaliumcarbonat über; der Rückstand wird in wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung eingedampft und mit der wässerigen Lösung des Rückstandes werden die beim Chlorkalium angegebenen Reactionen ausgeführt.

Zur Nachweisung der Oxalsäure ($C_2O_4H_2$) versetzt man die wässerige Lösung mit:

Chlorcalcium ($CaCl_2$): weisser Niederschlag von Calciumoxalat (CaC_2O_4), unlöslich in Essigsäure, löslich in Chlorwasserstoffsäure.

$$C_2O_4KH + CaCl_2 = CaC_2O_4 + KCl + HCl.$$

Uebergiesst man die trockene Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd.

$$2C_2O_4KH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CO + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Leitet man das Gasgemenge in Kalkwasser, so trübt sich dasselbe durch Bildung von Calciumcarbonat ($CaCO_3$).

$$CaH_2O_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Natriumcarbonat $Na_2CO_3 + 10H_2O$.

(Kohlensaures Natrium. Soda.)

Erhitzt man das krystallisirte Salz auf Platinblech, so schmilzt es, und das Krystallwasser wird ausgetrieben. Der Rückstand enthält wasserfreies Natriumcarbonat. (Calcinirte Soda.)

Das Salz ist leicht auflöslich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit.

Uebergiesst man die trockene Substanz oder die wässerige Lösung mit einer verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen.

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Zur Nachweisung des Natriums neutralisirt man die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand von Chlornatrium in wenig Wasser. Versetzt man die Lösung mit *Kaliumpyroantimoniat* ($K_2H_2Sb_2O_7$), so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag des entsprechenden Natriumsalzes ($Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$). In verdünnten Lösungen bildet sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Das genannte Reagens eignet sich auch zur Nachweisung von Natrium neben Kalium, nicht aber bei Gegenwart von alkalischen Erden oder Oxyden der Schwermetalle.

Die Reaction gelingt viel sicherer, wenn man das genannte Reagens durch Oxydation von antimonigsaurem Kalium frisch bereitet und dasselbe gleichsam im Entstehungsmoment auf das Natriumsalz einwirken lässt. Zu diesem Zweck fällt man eine Antimontrichloridlösung mit Kalilauge; der Niederschlag

von Antimonoxyd wird durch Decantation mit Wasser ausgewaschen, in Kalilauge gelöst.

Die auf Natrium zu prüfende Flüssigkeit, welche keine freie Säure enthalten darf, wird mit der Lösung von antimonigsaurem Kalium versetzt, zur Ueberführung in Pyroantimoniat ein gleiches Volumen Natriumhypochlorit hinzugefügt, schwach erwärmt und alsdann abgekühlt. Schütteln oder Reiben der Gefässwände befördert die Bildung des Niederschlages, welcher stets deutlich krystallinisch erscheint.

Ist die zu prüfende Lösung sehr verdünnt, und entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so fügt man $^1/_3$ des Volumens an Alkohol hinzu (Vortmann).

Der Natriumgehalt gibt sich ferner durch die gelbe Färbung, welche eine Probe der Verbindung der Gasflamme ertheilt, zu erkennen. Diese Färbung verschwindet, wenn man die Natriumflamme durch blaues Kobaltglas oder eine Schicht Indigolösung beobachtet. (Unterschied von Kaliumverbindungen; siehe Chlorkalium.)

Das Spectrum des Natriums weist nur eine gelbe Linie auf, welche sehr charakteristisch ist und durch die minimalsten Spuren von Natrium hervorgerufen wird. (Siehe Spectraltafel.)

Die Auflösung von Natriumcarbonat oder Natriumsalzen überhaupt wird weder durch Weinsäure noch durch Platinchlorid gefällt. (Unterschied von den Kaliumverbindungen.)

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt weisses Kieselfluornatrium (Na_2SiFl_6), welches nicht irisirt. (Siehe Chlorkalium.)

Zur Nachweisung der Kohlensäure bringt man eine Probe der trockenen Verbindung in ein kleines Kochkölbchen und versieht dieses mit Trichter und Gasentbindungsrohr, welch' letzteres in Kalkwasser eintaucht. Giesst man nun verdünnte Schwefel- oder Salzsäure durch das Trichterrohr auf die Substanz, so strömt die Kohlensäure in das Kalkwasser über, welches durch Bildung von Calciumcarbonat ($CaCO_3$) getrübt wird.

Zur Nachweisung der Kohlensäure kann man auch ein ausgezogenes und umgebogenes Reagensrohr benutzen, in welches man einen passenden Capillartrichter einsenkt. In das

Reagensglas bringt man die auf Kohlensäure zu untersuchende Substanz und in den Capillartrichter einige Tropfen Barytwasser. Taucht man nun das Reagensrohr in verdünnte Salzsäure, so fliesst eine Menge durch den umgebogenen Capillarschnabel ein und entwickelt Kohlensäure, welche das Barytwasser infolge Bildung von Baryumcarbonat trübt [1]).

Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$.

(Phosphorsaures Natrium.)

Beim Erhitzen im Glasröhrchen verliert es sein Krystallwasser. Erhitzt man bis zum Glühen, so enthält der Rückstand Natriumpyrophosphat.

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Die Lösung des Salzes in Wasser reagirt alkalisch.

Zur Erkennung des Natriumgehaltes verfährt man wie beim Natriumcarbonat.

Die Phosphorsäure (H_3PO_4) wird gefällt durch:

Silbernitrat ($AgNO_3$), als gelbes Silberphosphat (Ag_3PO_4), löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Uranacetat ($UrO_2(C_2H_3O_2)_2$): gelbes, flockiges Uranphosphat, in verdünnter Essigsäure unlöslich.

$$UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + Na_2HPO_4 = UrO_2HPO_4 + 2NaC_2H_3O_2.$$

Bleiacetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$): weisses Bleiphosphat ($Pb_3(PO_4)_2$), unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder fällbar.

$$3Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2Na_2HPO_4 = Pb_3(PO_4)_2 + 4NaC_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2.$$

Chlorcalcium ($CaCl_2$): weisses Calciumphosphat ($CaHPO_4$), löslich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure.

$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 = CaHPO_4 + 2NaCl.$$

Aus dieser Lösung fällt Ammoniak Tricalciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$).

$$3CaHPO_4 + 3NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_3PO_4.$$

---

[1]) O. Rössler. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. **20.** 2629.

Chlorbaryum ($BaCl_2$): weisses Baryumphosphat ($BaHPO_4$), welches sich gegen Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak wie Calciumphosphat verhält.

Fügt man zu der Auflösung von Natriumphosphat *Chlormagnesiumlösung* [1], so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat ($MgNH_4PO_4 + 6H_2O$), in Säuren leicht auflöslich.

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 + 6H_2O = MgNH_4PO_4 . 6H_2O + 2NaCl.$$

Säuert man die wässerige Lösung des Salzes mit Salpetersäure an und fügt eine Lösung von *Ammoniummolybdat* [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$)] [2]) in grossem Ueberschusse hinzu, so entsteht ein hellgelber, schwer-pulveriger Niederschlag von Ammoniumphosphatmolybdat ($(NH_4)_3PO_4 + 10MoO_3$); der Niederschlag ist unlöslich in Säuren, leicht löslich in Ammoniak. Schwaches Erwärmen befördert die Bildung des Niederschlages. In der ammoniakalischen Lösung desselben bringt Chlormagnesiumlösung den oben erwähnten Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat hervor.

Versetzt man die Auflösung von Natriumphosphat mit Natriumacetat ($NaC_2H_3O_2$) im Ueberschusse, fügt Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) bis zur rothen Färbung der Flüssigkeit hinzu, verdünnt mit Wasser und kocht, so entsteht ein gelbrother Niederschlag von basischem Eisenacetat mit Eisenphosphat ($Fe_2(PO_4)_2$). Das Filtrat ist sowohl frei von Phosphorsäure als von Eisen.

---

[1]) Lösung von Chlormagnesium in Wasser, welche man mit einem Ueberschusse von Chlorammonium und dann mit Ammoniak versetzt. Die Mischung muss so viel Chlorammonium enthalten, dass auf nachherigen Zusatz von Ammoniak keine Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd erfolgt. Findet letzteres statt, so setzt man noch Chlorammonium hinzu, bis die Flüssigkeit klar wird.

$$2MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = Mg(NH_4)_2Cl_4 + MgH_2O_2; \quad MgH_2O_2 + 4NH_4Cl = Mg(NH_4)_2Cl_4 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

[2]) Die Bereitung dieser Lösung siehe im Anhang: Concentration der Reagentien.

Natriumbiborat $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$.

(Saures borsaures Natrium. Borax.)

Im Glasröhrchen erhitzt, bläht sich die Verbindung auf und gibt Krystallwasser ab. Erhitzt man am Platindraht, so tritt Schmelzen ein, und man erhält eine klare Perle (Boraxperle).

Die wässerige Auflösung reagirt alkalisch.

Zur Erkennung des Natriumgehaltes verfährt man wie beim Natriumcarbonat.

Zur Nachweisung der Borsäure versetzt man die concentrirte Auflösung des Salzes mit:

Concentrirter Salzsäure, welche, besonders nach dem Erkalten der Flüssigkeit, Borsäure (H_3BO_3) ausscheidet.

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Ein mit der zuvor verdünnten Flüssigkeit befeuchtetes Curcumapapier wird nach dem Trocknen braunroth gefärbt.

Chlorbaryum ($BaCl_2$): weisser Niederschlag von Baryumbiborat (BaB_4O_7), in vielem Wasser löslich.

Befeuchtet man die Boraxperle mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Perle im äusseren Rande des Schmelzraums der Gasflamme, so wird diese grün gefärbt.

Beim Erwärmen eines borsauren Salzes mit *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure* in einer Porzellanschale entweicht Borsäureäthyläther ($B(OC_2H_5)_3$), welcher, angezündet, mit grüner Flamme brennt.

Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$.

(Unterschwefeligsaures Natrium.)

Durch Erhitzen im Glasröhrchen verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser und zerfällt alsdann bei weiterem Erhitzen in Natriumsulfat und Natriumpentasulfid.

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

In Wasser ist das Natriumthiosulfat leicht auflöslich; der Natriumgehalt kann, wie beim Natriumcarbonat angegeben, nachgewiesen werden.

Zur Erkennung der Thioschwefelsäure versetzt man die Auflösung mit:

Bleiacetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2$): weisser Niederschlag von Bleithiosulfat (PbS_2O_3), welcher bald, besonders beim Erwärmen, in schwarzes Bleisulfid (PbS) zerfällt.

$$Na_2S_2O_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbS_2O_3 + 2NaC_2H_3O_2.$$
$$PbS_2O_3 + H_2O = PbS + H_2SO_4.$$

Silbernitrat ($AgNO_3$): weisses Silberthiosulfat ($Ag_2S_2O_3$), welches allmälich gelb, braun und schliesslich schwarz wird, indem sich Schwefelsilber (Ag_2S) bildet.

$$2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaNO_3.$$
$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S = H_2SO_4.$$

Kupfersulfat ($CuSO_4$): Niederschlag eines gelben Doppelsalzes von Kupferoxydul- und Natriumthiosulfat ($3Cu_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + 8H_2O$), dass, besonders beim Erwärmen, in Schwefelkupfer und Schwefelsäure zerfällt.

$$Cu_2S_2O_3 + H_2O = Cu_2S + H_2SO_4.$$

Durch stärkere Säuren, Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, wird die Thioschwefelsäure in Schwefel, welcher sich ausscheidet, und in schwefelige Säure zerlegt, welch' letztere durch den Geruch erkennbar ist.

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = SO_2 + S + 2NaCl + H_2O.$$

Uebersättigt man einen Theil der Flüssigkeit mit *Bromwasser*, oder besser mit einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure, oder Brom in Bromkalium, so verschwindet der in der Flüssigkeit suspendirte Schwefel unter Bildung von Schwefelsäure.

$$S + 6Br + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HBr.$$

Natriumsilicat Na_2SiO_3.

Wird durch Erhitzen auf Platinblech nicht verändert. In kaltem Wasser löst sich Natriumsilicat schwer, in gepulvertem Zustande in kochendem Wasser leichter auf. Die Auflösung reagirt stark alkalisch.

Zur Erkennung der Kieselsäure versetzt man die wässerige Auflösung mit:

Verdünnter Salz- oder *Salpetersäure.* Es entsteht ein weisser Niederschlag von Kieselsäure.

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl.$$

Ist die Auflösung stark verdünnt, so entsteht keine Fällung, indem dann die Kieselsäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Ammoniumcarbonat ($(NH_4)_3HC_2O_6$) [1]) oder *Chlorammonium* (NH_4Cl) fällen dagegen auch aus verdünnten Lösungen in der Wärme die Kieselsäure aus, unter Entwickelung von Ammoniak.

$$Na_2SiO_3 = 2NH_4Cl + H_2SiO_3 + 2NaCl + 2NH_3.$$

Zur Ueberführung der löslichen Kieselsäure (welche man durch Fällung der wässerigen Auflösung mit verdünnten Säuren erhält) in die unlösliche Modification, dampft man die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand. Befeuchtet man nach dem Erkalten diesen mit Chlorwasserstoffsäure, fügt Wasser hinzu und erwärmt, so bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück, und man kann in der filtrirten Flüssigkeit Chlornatrium (nach S. 48 u. 49) nachweisen.

Fügt man die erhaltene Kieselsäure zu einer Phosphorsalzperle (welche man durch Schmelzen von Phosphorsalz an dem ösenförmig umgebogenen Platindraht erhält), so schwimmt die Kieselsäure als unlösliche Masse in der Perle herum. (Kieselskelet.)

Kaliumnatriumtartrat $C_4H_4O_6KNa$.

(Weinsaures Kalium-Natrium. Seignettesalz.)

Beim Erhitzen im Glasröhrchen verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser; beim stärkeren Erhitzen schwärzt sich der Rückstand, und es tritt der Geruch nach verbranntem Zucker auf. Der Rückstand enthält alsdann ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat mit Kohlenstoff.

$$2C_4H_4O_6KNa = K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O + 5C + CO_2.$$

Löst man den Rückstand im Wasser, filtrirt die Kohle ab und dampft das Filtrat auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure

---

[1]) Das im Handel vorkommende Salz ist $(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$.

ein, so resultirt ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium.

Um das Kalium neben Natrium nachzuweisen, bringt man eine kleine Probe an einem Platindraht zum Glühen — gelbe Flammenfärbung: Natrium. Alsdann beobachtet man die Flamme durch Kobaltglas oder Indigolösung (S. 40) — rothviolette Färbung: Kalium.

Chlorlithium LiCl.

Das Salz ist hygroskopisch und gibt, im Glasröhrchen erhitzt, Wasser ab. Zur Erkennung des Lithiums versetzt man die concentrirte, wässerige Lösung mit:

Natriumphosphat (Na_2HPO_4): weisses, krystallinisches Lithiumphosphat ($2Li_3PO_4 + H_2O$). Zur Nachweisung geringer Mengen versetzt man mit Natriumphosphat und wenig Natronlauge, dampft im Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und fügt ein gleiches Volumen Ammoniak hinzu. Es bleibt hierbei das Lithiumphosphat ungelöst zurück.

Weinsäure und *Platinchlorid* bringen selbst in concentrirten Lösungen keine Fällung hervor.

Besonders charakteristisch ist die carminrothe Färbung, welche Lithiumverbindungen der Gasflamme ertheilen. Das Spectrum des Lithiums zeichnet sich besonders durch die carminrothe Linie α aus. (Siehe Spectraltafel.)

Chlorammonium NH_4Cl.

(Salmiak.)

Beim Erhitzen im Glasröhrchen sublimirt es ohne zu schmelzen. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt es sich vollständig. Zur Erkennung des Ammoniumgehaltes versetzt man die wässerige Lösung mit:

Platinchlorid ($PtCl_4$): gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid.

$$2NH_4Cl + PtCl_4 = (NH_4)_2PtCl_6.$$

In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag ent-

weder gar nicht oder erst nach längerer Zeit. Zusatz von Alkohol beschleunigt die Abscheidung desselben.

Zur Nachweisung geringer Mengen von Ammoniak verfährt man, wie S. 39 bei Kalium angegeben.

Weinsäure ($C_4H_6O_6$), besser *Weinsäure* und *Natriumacetat* oder *Natriumhydrotartrat* (siehe Chlorkalium): weisses, krystallinisches Ammoniumhydrotartrat.

$$NH_4Cl + C_4H_6O_6 = C_4H_5NH_4O_6 + HCl.$$

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Kaliumverbindungen.)

Bringt man eine Probe des trockenen Salzes in ein Probirröhrchen, übergiesst mit *Kali-* oder *Natronlauge* und erwärmt, so wird das Ammoniak ($NH_4Cl + KOH = NH_3 + KCl + H_2O$) frei, welches sowohl an seinem Geruch, als auch daran zu erkennen ist, dass ein mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure befeuchteter Glasstab, an den Rand der Probirröhre gebracht, dichte weisse Nebel (von Chlorammonium oder Ammoniumnitrat) erzeugt. Rothes Lackmuspapier wird durch das freiwerdende Ammoniak gebläut; ferner schwärzt sich ein mit Quecksilberoxydulnitrat befeuchtetes Papier. (Siehe Quecksilberoxydulnitrat.)

Zur Erkennung des Chlorgehaltes kann man wie beim Chlorkalium (S. 40) verfahren.

Methode der qualitativen Analyse.

Die qualitative Analyse bezweckt die Erkennung der einzelnen Körper resp. die Zerlegung zusammengesetzter Verbindungen. Zur Erkennung eines Körpers als solchen benutzt man gewöhnlich sein Verhalten gegen andere Stoffe, durch welche er in bestimmte, durch Form und Farbe charakteristische Verbindungen übergeführt wird. Bei der Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen ist mit der Erkennung des einen Körpers gleichzeitig die Trennung von den anderen vorhandenen Stoffen verbunden, indem man als Reagens eine Substanz wählt, welche mit den letzteren keine unlöslichen Verbindungen erzeugt. Hat man z. B. eine Auflösung von Blei- und Kupfernitrat und versetzt, zur Nachweisung des Bleioxyds, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von Bleisulfat, während das Kupferoxydsalz in Auflösung bleibt. Filtrirt man von dem Bleisulfat ab, so lässt sich im Filtrate das Kupfer mit Ammoniak oder Ferrocyankalium nachweisen.

Die Trennung der Metalle von einander gründet sich auf dem verschiedenen Verhalten, welches dieselben gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und Natriumphosphat zeigen. So unterscheidet man:

1) Metalle, welche aus saurer Lösung durch *Schwefelwasserstoff* fällbar sind,

2) solche, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht, wohl aber aus neutraler oder

ammoniakalischer Lösung durch *Schwefelammonium* gefällt werden,

3) solche, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, aber durch *Ammoniumcarbonat* gefällt, und

4) Metalle, die durch diese Reagentien nicht, wohl aber durch *Phosphorsalz* (oder Natriumphosphat) gefällt werden, endlich

5) Metalle, die durch keines dieser Reagentien fällbar sind.

Man ist demnach durch successive Anwendung dieser Reagentien im Stande, sämmtliche Oxyde (worunter auch einige Säuren) in fünf grosse Gruppen zu spalten und kann dann die zu denselben gehörigen Körper mittelst weiterer Reagentien einzeln erkennen.

Untersuchung in Wasser oder Säuren löslicher Substanzen, welche blos ein Metalloxyd enthalten [1].

I.

Eine Probe der Lösung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss versetzt. Es entsteht ein:

Schwarzer Niederschlag.

1) Man versetzt eine neue Menge der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure. Es entsteht ein weisser Niederschlag.

a) Der weisse Niederschlag ist durch Zusatz von Wasser und Erwärmen auflöslich. In dieser Lösung erzeugt verdünnte Schwefelsäure eine weisse Fällung: Bleioxyd.

b) Der weisse Niederschlag löst sich beim Uebergiessen mit

[1] Dieser Gang der Untersuchung soll nur als Vorübung dienen, da man bei der Untersuchung unbekannter Substanzen nicht wissen kann, ob dieselben ein Oxyd enthalten oder mehrere.

Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Salpetersäure wieder ausgefällt: Silberoxyd.

c) Der weisse Niederschlag wird beim Uebergiessen mit Ammoniak im Ueberschuss schwarz: Quecksilberoxydul.

2) Die ursprüngliche Lösung gibt bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol einen weissen Niederschlag: Bleioxyd.

3) Eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt.

a) Die Flüssigkeit färbt sich blau. Die blaue Färbung verschwindet auf genügenden Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, und in dieser Lösung entsteht beim Versetzen mit Ferrocyankalium ein braunrother Niederschlag: Kupferoxyd.

b) Es entsteht ein weisser Niederschlag durch Ammoniak: Wismuthoxyd oder Quecksilberoxyd. Der Niederschlag wird durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet, mit etwas Jodkalium und Schwefel gemengt und auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt. Scharlachrother Beschlag: Wismuthoxyd.

c) Die ursprüngliche Flüssigkeit gibt mit Natronlauge (Kalilauge) eine gelbe Fällung. Durch Zinnchlorür entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erwärmen grau wird: Quecksilberoxyd.

4) Die ursprüngliche Lösung erzeugt beim Erwärmen mit Oxalsäure oder Eisenoxydulsulfatlösung einen braunen Niederschlag: Gold.

Brauner Niederschlag.

In Schwefelammonium auflöslich. Chlorwasserstoffsäure erzeugt in der Lösung eine gelbe Fällung: Zinn.

Orangefarbiger Niederschlag.

In Schwefelammonium auflöslich. Wird aus dieser Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt: Antimonoxyd.

Gelber Niederschlag.

1) Der Niederschlag ist in Schwefelammonium unlöslich: Cadmiumoxyd.

2) Der gelbe Niederschlag lässt sich in Schwefelammonium auflösen, dagegen nicht in Ammoniumcarbonat: Zinnoxyd.

3) Der gelbe Niederschlag ist in Schwefelammonium auflöslich, ebenso in Ammoniumcarbonat: Arsenige Säure.

Weisse Ausscheidung von Schwefel.

1) Die ursprüngliche Lösung war gelb und ist nach Zusatz von Schwefelwasserstoff farblos geworden. Die ursprüngliche Flüssigkeit gibt mit Ferrocyankalium einen blauen Niederschlag oder eine blaue Färbung: Eisenoxyd.

2) Die ursprüngliche Lösung war gelb oder orangefarben und wird nach Zusatz von überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser zuerst braun, dann grün, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Die ursprüngliche Flüssigkeit gibt mit Bleiacetat eine gelbe Fällung: Chromsäure.

3) Die ursprüngliche Lösung war violett und entfärbt sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoff. Dasselbe tritt ein, wenn man die Flüssigkeit mit schwefeliger Säure oder Eisenoxydulsulfat, nach vorherigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt: Uebermangansäure.

II.

Ist durch Schwefelwasserstoff keine Fällung entstanden, so versetzt man eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit erst mit Salmiak, dann mit Ammoniak und zuletzt mit Schwefelammonium. Es entsteht ein:

Schwarzer Niederschlag.

1) Die ursprüngliche Flüssigkeit ist gelb, gibt mit Natronlauge (Kalilauge) einen rothbraunen Niederschlag und mit Ferrocyankalium eine blaue Fällung: Eisenoxyd.

2) Die ursprüngliche Flüssigkeit ist grünlich oder farblos,

gibt mit Natronlauge einen schmutzig grünen Niederschlag und mit Ferridcyankalium eine blaue Fällung: Eisenoxydul.

3) Die ursprüngliche Lösung ist röthlich oder grünlich gefärbt. Zu einem Theil derselben setzt man Natriumcarbonat.

a) Schmutzig rother Niederschlag. Die ursprüngliche Flüssigkeit ist roth und gibt mit Natronlauge eine blaue Fällung: Kobaltoxydul.

b) Hellgrüner Niederschlag: Nickeloxydul.

Fleischrother Niederschlag.

Die ursprüngliche Lösung gibt mit Natronlauge einen weissen, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Die ursprüngliche feste Substanz erzeugt mit etwas Salpeter und Soda auf Platinblech geschmolzen eine grüne Masse: Manganoxydul.

Weisser Niederschlag.

Ein Theil der ursprünglichen Lösung wird mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt.

1) Der anfangs entstandene weisse Niederschlag löst sich im Ueberschuss von Natronlauge wieder auf. Diese Lösung gibt mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt

a) einen weissen Niederschlag: Zinkoxyd;

b) keinen Niederschlag; dagegen erfolgt eine voluminöse, weisse Fällung, wenn die alkalische Lösung erst mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction und hierauf mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt wird: Thonerde.

2) Der weisse Niederschlag durch Natronlauge ist im Ueberschuss dieses Reagens' unlöslich: Verbindungen von Magnesium, Baryum, Strontium oder Calcium mit Phosphorsäure, Oxalsäure oder Borsäure.

Grüner Niederschlag.

Die ursprüngliche Flüssigkeit ist grün oder violett. Durch Zusatz von Natronlauge entsteht ein schmutzig grüner Nieder-

schlag, der sich im Ueberschuss von Natronlauge wieder löst und durch Kochen dieser Flüssigkeit wieder gefällt wird: Chromoxyd.

III.

Die ursprüngliche Lösung gibt weder mit Schwefelwasserstoff noch mit Schwefelammonium Niederschläge, sie erzeugt dagegen nach vorherigem Zusatz von *Salmiak* und *Ammoniak* mit *Ammoniumcarbonat* eine weisse Fällung.

1) Die ursprüngliche, mit Wasser verdünnte Lösung gibt mit Kaliumbichromat einen gelben, in verdünnter Essigsäure unlöslichen Niederschlag: Baryt.

2) Die ursprüngliche Lösung gibt mit Gypslösung erst nach einiger Zeit einen Niederschlag. Die ursprüngliche Substanz, im festen Zustande mittelst eines Platindrahtes in eine Flamme gebracht, färbt dieselbe intensiv roth: Strontian.

3) Die ursprüngliche Flüssigkeit wird durch Gypslösung gar nicht gefällt, sie gibt dagegen, mit Salmiak, Ammoniak und Ammoniumoxalat versetzt, einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich ist: Kalk.

IV.

Die Flüssigkeit, welche mit keinem der vorhergehenden Gruppen-Reagentien eine Fällung gegeben hat, wird zuerst mit *Salmiak*, dann mit *Ammoniak* und schliesslich mit *Phosphorsalz* (oder *Natriumphosphat*) versetzt. Weisser Niederschlag: Magnesia.

V.

Wenn die ursprüngliche Lösung auch keine Reaction auf Magnesia gezeigt hat, so können nur noch Alkalien zugegen sein. Zur Unterscheidung derselben dienen die folgenden Versuche:

1) Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit *Natronlauge* (Kalilauge) im Ueberschuss und erwärmt. Es macht sich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar, und

ein in die Probirröhre gehaltenes Stück rothes Lackmuspapier wird blau: Ammoniak.

2) Die ursprüngliche feste Substanz erzeugt, mittelst eines Platindrahtes in die Flamme gehalten, eine violette Färbung. Die ursprüngliche, concentrirte Lösung gibt bei Zusatz von *Platinchlorid* und Alkohol eine gelbe Fällung oder auf Zusatz von Weinsäure und Alkohol einen weissen, krystallinischen Niederschlag: Kali.

3) Die ursprüngliche Lösung gibt mit *Kaliumpyroantimoniat* einen weissen, krystallinischen Niederschlag: Natron.

Gang der qualitativen Analyse mit Berücksichtigung der häufiger vorkommenden Körper.

Vorprüfung.

Bei der Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen ist es zweckmässig, vorher mit der trockenen Substanz sogenannte Vorprüfungen anzustellen, welche Aufschluss über die Natur der zu untersuchenden Verbindung geben und die specielle Untersuchung sehr erleichtern. Bei der Untersuchung einfach zusammengesetzter Substanzen kann man direct zu der eigentlichen Untersuchung auf nassem Wege übergehen oder von den folgenden Vorprüfungen nur die hauptsächlichsten anstellen.

Bei der Vorprüfung einer Substanz wird festgestellt:

1) Das Verhalten beim Erhitzen im Glasröhrchen.

2) Das Verhalten beim Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle (oxydirendes und reducirendes Erhitzen).

3) Verhalten gegen die schmelzende Borax- oder Phosphorsalzperle.

4) Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, und

5) beim Erhitzen am Platindraht (Flammenfärbungen).

Erhitzen im Glasröhrchen [1]).

Man bringt die gepulverte Substanz in ein, an dem einen Ende zugeschmolzenes, Glasröhrchen (circa 6 mm weit und 8—10 cm lang) und erhitzt.

Die Substanz kann hierbei entwickeln:

1) **Farblose Gase:** Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, Cyan, Acetondämpfe.

2) **Saure Dämpfe:** Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Fluorwasserstoff.

3) **Ammoniak.**

4) **Gefärbte Dämpfe:** Chlor (gelblichgrün), Brom (braunroth), Jod (violett), salpetrige Säure (gelb).

Entsteht beim Erhitzen der ursprünglichen Verbindung im Glasröhrchen ein Beschlag (Ablagerung einer festen, flüchtigen Verbindung an den kälteren Theilen der Röhre), und ist der Beschlag gelb, so deutet dies auf

Schwefel,
Schwefelarsen oder
Jodquecksilber.

Schwefelarsen löst sich durch Betupfen mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat und ist vom Schwefel durch seine orangegelbe Farbe zu unterscheiden. Besteht der Beschlag aus

Jodquecksilber, so wird er beim Reiben mit einem Glasstabe roth.

Ist der entstandene Beschlag

schwarz, metallglänzend, so hat man

Arsen,
Tellur,
Quecksilber (der Beschlag ist alsdann grauweiss und lässt mit Hülfe der Loupe kleine Kügelchen erkennen),

---

[1]) Die meisten Verbindungen verlieren beim Erhitzen Wasser, welches sich an den kälteren Wandungen des Röhrchens condensirt und die Beobachtung von Beschlägen unsicher macht. Es ist daher zweckmässig, nach dem Eintragen der Substanz in das Glasröhrchen dasselbe schwach zu erwärmen und das entweichende Wasser mit aufgerolltem Filtrirpapier aufzusaugen.

Cadmium,
Selen,
Schwefelquecksilber

zu berücksichtigen.

Arsen ist vorzugsweise an seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Silbernitrat zu erkennen (siehe S. 14).

Tellur erstarrt beim Erkalten.

Cadmium bildet, bei Luftzutritt erhitzt, braungelbes Cadmiumoxyd.

Selen und Schwefelquecksilber werden durch Reiben roth; Selen erzeugt, bei Luftzutritt erhitzt, den Geruch nach faulem Rettig.

Ist der entstandene Beschlag

weiss, so kann derselbe von

Antimonoxyd,
Arsenigsäureanhydrid,
Quecksilberchlorid,
Quecksilberchlorür,
Chlorammonium

herrühren. Der Beschlag von

Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen;

Antimonoxyd schmilzt, ehe es sich verflüchtigt.

Quecksilberchlorid schmilzt vor dem Verflüchtigen und wird durch Betupfen mit Kalilauge gelbroth;

Quecksilberchlorür sublimirt, ohne zu schmelzen, und wird durch Betupfen mit Kalilauge geschwärzt.

Chlorammonium kann an seinem Verhalten gegen Kalilauge erkannt werden, zu welcher Reaction auch die ursprüngliche Verbindung verwandt werden kann (siehe S. 56).

Enthält die zu untersuchende Verbindung Wasser, so setzt sich dieses beim Erhitzen an den kälteren Theilen der Röhre als Tröpfchen ab.

Bei Gegenwart nicht flüchtiger *organischer Verbindungen* (Tartrate etc.) wird die Verbindung beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohlenstoff geschwärzt. Da diese Körper die Fällung verschiedener Oxyde verhindern können (so verhindert

z. B. die Weinsäure die Fällung von Thonerde und Chromoxyd durch Ammoniak), so müssen dieselben vor der eigentlichen Untersuchung durch Glühen zerstört werden. Bei Gegenwart flüchtiger Verbindungen, z. B. Quecksilber oder Arsen, zersetzt man die organischen Substanzen anstatt durch Glühen, durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat.

Bei Gegenwart einiger *Cyanverbindungen* (Ferrocyankalium etc.) wird die ursprüngliche Substanz beim Erhitzen im Glasröhrchen gebräunt, meist unter Entwickelung von Cyan resp. Cyanwasserstoff oder Ammoniak. Diese Verbindungen sind vor der Analyse wie die Tartrate etc. zu behandeln.

Prüfung vor dem Löthrohr auf der Kohle.

Man bringt eine kleine Probe der feingepulverten Verbindung auf Holzkohle und erhitzt mit der Löthrohrflamme.

Verpufft hierbei die Substanz, so deutet dies auf

Nitrate,
Chlorate,
Bromate,
Jodate.

Hinterlässt die Probe nach dem Erhitzen eine *weisse, ungeschmolzene Masse,* so können

Alkalische Erden und deren Salze,
Thonerde,
Zinnoxyd,
Zinkoxyd,
Titansäure,
Tantalsäure,
Niobsäure,
Wolframsäure

vorhanden sein. Befeuchtet man den Rückstand mit Kobaltnitrat und erhitzt, so wird derselbe bei Gegenwart von Thonerde blau, bei Magnesia fleischfarbig, bei Zinkoxyd gelbgrün und bei Zinnoxyd blaugrün.

Man mengt eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Soda oder Cyankalium und erhitzt auf der Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme.

Bei Gegenwart *schwefelhaltiger* oder *schwefelsaurer Verbindungen* erhält man gelb- bis rothgefärbte Schmelzen, welche, auf ein Silberstück gebracht und mit Wasser befeuchtet, einen schwarzen Fleck (Schwefelsilber) erzeugen (S. 42).

Bei Gegenwart von Metalloxyden erhält man entweder regulinische Metalle ohne, oder regulinische Metalle mit Oxydbeschlag, oder man erhält nur einen Beschlag ohne Regulus.

Geschmolzenes Metall ohne Beschlag

kann aus:

Gold,
Silber,
Kupfer,
Zinn

bestehen. Zur Erkennung der beiden letzten zerreibt man den Rückstand auf der Kohle auf Zusatz von Wasser im Achatmörser; war Kupfer vorhanden, so hinterlässt dasselbe nach dem Abschlämmen der Kohle rothe Metallflitter; besteht der Rückstand aus weissen dehnbaren Metallkörnern, so können diese von Zinn herrühren, welche gegen die grüne Kupferperle zu prüfen sind (S. 16).

Silber löst sich in verdünnter Salpetersäure; die Auflösung wird durch Chlorwasserstoffsäure gefällt;

Gold bleibt hierbei ungelöst zurück.

Geschmolzenes Metall mit Beschlag:

Antimon,
Wismuth,
Blei,
Thallium,
Indium.

Antimon wird grösserentheils verflüchtigt, die Probe raucht stark, und das entstehende Antimonoxyd erzeugt einen dichten, weissen Beschlag. Wismuth liefert einen dunkelgelben Beschlag; das Metall selbst ist spröde. Mengt man die ursprüngliche Substanz mit etwas Jodkalium und Schwefel und erhitzt auf der Kohle, so erhält man einen leicht flüchtigen schar-

lachrothen Beschlag von Wismuthjodid. Blei erzeugt einen gelben Beschlag, das Metallkorn ist dehnbar. Indium liefert einen weissen, Thallium einen gelben Beschlag. Beide Metallkörner sind dehnbar.

Ungeschmolzenes Metall ohne Beschlag:

Nickel,
Kobalt,
Eisen,
Wolfram,
Molybdän,
Platin,
(*Rhodium, Iridium etc.*)

Diese Metalle sind fast sämmtlich an ihrem Verhalten gegen die Phosphorsalzperle zu erkennen. Behandelt man das ausgewaschene Metallpulver mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt bei Gegenwart von Platin (Rhodium, Iridium) der Rückstand unverändert, während bei Gegenwart von Wolfram und Molybdän die entsprechenden Säuren entstehen.

Beschlag ohne Metallkorn.

Es sind zu berücksichtigen:

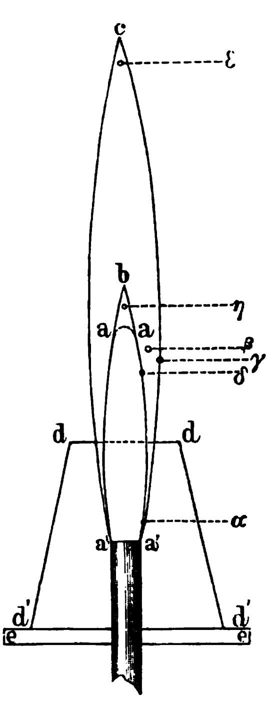
Zink,
Cadmium,
Arsen,
Tellur.

Zinkoxyd bildet einen in der Hitze gelb, nach dem Erkalten weiss aussehenden, nicht flüchtigen Beschlag. Der Cadmiumoxydbeschlag ist braungelb und lässt sich durch Anblasen mit der Löthrohrflamme verflüchtigen. Der Arsenbeschlag ist sehr flüchtig und entwickelt beim Anblasen Knoblauchgeruch. Tellur liefert einen weissen Beschlag mit röthlichgelbem Rande. Durch Anblasen mit der Reductionsflamme des Löthrohrs verschwindet derselbe.

Bunsen'sche Flammenreactionen.

Anstatt die vorhin angeführten Reductionen mit Hülfe des Löthrohrs auf Kohle vorzunehmen, kann man hierzu, nach dem

von Bunsen angegebenen Verfahren, die nicht leuchtende Gasflamme benutzen. Zur Erzeugung dieser bedient man sich eines mit einer drehbaren Hülse versehenen Bunsen'schen Brenners und regulirt mit derselben den Luftzutritt so, dass eine leuchtende Spitze a b a (nebenstehende Figur) entsteht. Der aufgesetzte conische Schornstein d'ddd' bewirkt, dass die Flamme ruhig und ohne flackernde Bewegung brennt.

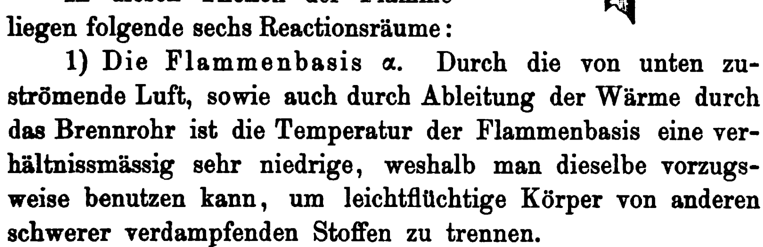


In dieser Flamme lassen sich folgende Haupttheile unterscheiden:

1) der dunkle Kegel a'aaa', welcher die kalten, mit etwa 62 Procent atmosphärischer Luft gemengten Leuchtgase enthält;

2) der Flammenmantel a'ca'b, welcher von dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase gebildet wird, und an diesem die leuchtende Spitze aba, welche durch geeignete Stellung der an dem Brenner befindlichen drehbaren Hülse hervorgebracht wird.

In diesen Theilen der Flamme liegen folgende sechs Reactionsräume:



1) Die Flammenbasis α. Durch die von unten zuströmende Luft, sowie auch durch Ableitung der Wärme durch das Brennrohr ist die Temperatur der Flammenbasis eine verhältnissmässig sehr niedrige, weshalb man dieselbe vorzugsweise benutzen kann, um leichtflüchtige Körper von anderen schwerer verdampfenden Stoffen zu trennen.

2) Der Schmelzraum. Die in diesem Raume herrschende höchste Temperatur liegt bei β, wo der Flammenmantel die grösste Dicke besitzt, gleichweit von der äusseren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt. Diesen Raum benutzt man zur Prüfung der Stoffe auf Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit.

3) Der untere Oxydationsraum liegt bei γ in dem äusseren Rande des Schmelzraumes. Dieser Theil der Flamme ist besonders zur Oxydation der in Glasflüssen gelösten Oxyde geeignet.

4) Der obere Oxydationsraum, welcher durch die nicht leuchtende Flammenspitze bei ε gebildet wird, dient vorzüglich zu Röstungen und Oxydationen, welche nicht sehr hohe Temperaturen erfordern.

5) Der untere Reductionsraum liegt bei δ am inneren, dem dunkeln Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Dieser Flammentheil dient vorzugsweise zur Reduction am Kohlenstäbchen und in Glasflüssen.

6) Der obere Reductionsraum bei η wird durch theilweises Schliessen der an dem Brenner befindlichen Hülse erzeugt. Man darf den Luftzutritt durch die Zuglöcher nicht so weit verringern, dass sich ein mit kaltem Wasser gefülltes Probirröhrchen in der leuchtenden Spitze mit Russ bedeckt.

Dieser Theil der Flamme enthält keinen freien Sauerstoff, ist dagegen reich an ausgeschiedener, glühender Kohle, weshalb derselbe stark reducirende Eigenschaften besitzt, und man benutzt ihn zur Reduction von Metallen, welche man in Form von Beschlägen auffangen will.

Reduction am Kohlenstäbchen. Handelt es sich nur um Reduction von Metallen, so kann man, anstatt die zu prüfende Substanz mit Soda oder Cyankalium zu mengen und vor dem Löthrohr auf der Kohle zu reduciren, diese Reduction am Kohlenstäbchen vornehmen. Man bestreicht ein gewöhnliches Zündhölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge mit einem bis zur breiigen Erweichung erhitzten Sodakrystall und dreht dasselbe in der Flamme langsam um seine Axe. Hierdurch bildet sich um das verkohlte Holz eine Kruste von festem Natriumcarbonat, welche dasselbe beim Erhitzen vor dem leichteren Verbrennen schützt. Die zu untersuchende Probe, von der Grösse eines Hirsekorns, wird mit einem Körnchen schmelzender krystallisirter Soda vermischt und an die Spitze des verkohlten Stäbchens gebracht. Man erhitzt zuerst in der unteren Oxydationsflamme zum Schmelzen und führt sie dann durch den

dunkelen Flammenkegel in den heissesten Theil des unteren Reductionsraumes. Geht hier die Reduction vor sich (was sich durch ein Aufwallen der Soda zu erkennen gibt), so lässt man die Probe in dem dunklen Kegel der Flamme erkalten. Man kneipt alsdann die Spitze des Kohlenstäbchens ab und zerreibt sie mit einigen Tropfen Wasser in einem kleinen Achatmörser, wobei die Metallflitter deutlich sichtbar werden.

Beschläge auf Porzellan. Flüchtige, durch Wasserstoff und Kohle reducirbare Elemente können leicht aus ihren Verbindungen abgeschieden und entweder als solche oder als Oxyde auf Porzellan oder Glas niedergeschlagen werden. Diese Absätze (Beschläge oder Anflüge) lassen sich alsdann in Jodid- und Sulfidverbindungen überführen, die meist sehr charakteristische Erkennungsmerkmale liefern.

Diese Methode gestattet vorzüglich die Nachweisung von Tellur, Selen, Antimon, Arsen, Wismuth, Quecksilber, Zinn, Blei, Zink, Cadmium und Indium und hat den grossen Vorzug, dass man im Stande ist, die geringsten Spuren dieser Körper mit Sicherheit zu constatiren.

Zur Erzeugung des Metallbeschlags bringt man eine Spur der zu untersuchenden Verbindung an einem Asbestfaden in den oberen Reductionsraum der Flamme, während man gleichzeitig eine mit kaltem Wasser gefüllte glasirte (möglichst dünne) Porzellanschale (1—1,2 dcm Durchmesser) dicht über dem Asbestfaden in die obere Reductionsflamme hält. Die betreffenden Metalle scheiden sich als schwarze, matte oder spiegelnde Beschläge oder als Anflüge aus.

Zur Herstellung des Oxydbeschlags verfährt man wie bei der Erzeugung des Metallbeschlags, mit dem Unterschied, dass man die mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale in den oberen Oxydationsraum der Flamme hält. Den erhaltenen Oxydbeschlag kann man noch gegen Silbernitrat prüfen. Man breitet einen Tropfen Silbernitrat mit einem Glasstab auf dem Beschlage aus und bläst mit einer kleinen, mit verdünntem Ammoniak theilweise angefüllten Spritzflasche (bei welcher das Blaserohr unter der Flüssigkeit, das Spritzrohr unter dem Kork

mündet) einen Luftstrom darauf und beobachtet die entstehenden Farbenreactionen.

Der Jodidbeschlag wird aus dem Oxydbeschlag erhalten, indem man denselben der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure aussetzt [1]) und nachher ganz gelinde erwärmt.

Der Sulfidbeschlag kann wieder aus dem Jodidbeschlag auf die Art erhalten werden, dass man denselben mit einer Schwefelammonium enthaltenden Spritzflasche anbläst und gelinde erwärmt. Dieser Beschlag charakterisirt sich sowohl durch Farbe als auch durch sein Verhalten gegen einen Ueberschuss von Schwefelammonium.

Tellur. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Schichten braun; beim Erwärmen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine carminrothe Lösung. Oxydbeschlag weiss, nach dem Behandeln mit Silbernitrat und Ammoniak gelblichweiss. Jodidbeschlag braun, vorübergehend verhauchbar. Sulfidbeschlag schwarz bis schwarzbraun, mit überschüssigem Schwefelammonium vorübergehend verschwindend.

Selen. Metallbeschlag kirschroth, in dünnen Schichten ziegelroth, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Oxydbeschlag weiss, mit Silbernitrat und Ammoniak behandelt weiss. Jodidbeschlag braun, nicht völlig verhauchbar. Sulfidbeschlag gelb bis orange, mit überschüssigem Schwefelammonium orange und vorübergehend verschwindend.

Antimon. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag weiss, mit Silbernitrat und Ammoniak schwarz, in Ammoniak unlöslich. Jodidbeschlag orangeroth durch Gelb, vorübergehend verhauchbar. Sulfidbeschlag orange, mit Schwefelammonium verschwindend.

Arsen. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag weiss, mit Silbernitrat und Ammoniak citro-

---

[1]) Jodwasserstoffsäure entsteht durch Einwirkung des Wasserdampfs der atmosphärischen Luft auf Jodphosphor. Letzterer wird durch Erhitzen von Jod mit amorphem Phosphor erhalten. Hat derselbe die Eigenschaft zu rauchen verloren, so braucht man nur etwas Phosphorsäureanhydrid hinzuzufügen.

nengelb oder braunroth, in Ammoniak löslich. Jodidbeschlag eigelb, vorübergehend verhauchbar. Sulfidbeschlag citronengelb, mit Schwefelammonium vorübergehend verschwindend.

Wismuth. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Schichten nussbraun. Oxydbeschlag gelblichweiss, auf Zusatz von Silbernitrat und mit Ammoniak angeblasen, weiss. Jodidbeschlag bläulichbraun, mit fleisch- bis morgenrothem Anflug, vorübergehend verhauchbar. Sulfidbeschlag umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, durch überschüssiges Schwefelammonium nicht verschwindend.

Quecksilber. Metallbeschlag grauer, unzusammenhängender Anflug. Jodidbeschlag carminroth und citronengelb, nicht verhauchbar. Sulfidbeschlag schwarz, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Blei. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag hellockergelb, mit Silbernitrat und Ammoniak weiss. Jodidbeschlag eigelb bis citronengelb, nicht verhauchbar. Sulfidbeschlag durch Braunroth in Schwarz, durch überschüssiges Schwefelammonium nicht verschwindend.

Cadmium. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag schwarz in Braun, mit weissem Anflug; mit Silbernitrat und Ammoniak wird der weisse Anflug blauschwarz. Jodidbeschlag weiss. Sulfidbeschlag citronengelb, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Zink. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Schichten braun. Oxydbeschlag weiss, mit Silbernitrat und Ammoniak weiss. Jodidbeschlag weiss. Sulfidbeschlag weiss, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Zinn. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Schichten braun. Oxydbeschlag gelblichweiss; mit Silbernitrat und Ammoniak weiss. Jodidbeschlag gelblichweiss. Sulfidbeschlag weiss, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Indium. Metallbeschlag schwarz, in dünnen Lagen braun. Oxydbeschlag gelblichweiss; mit Silbernitrat und Ammoniak weiss. Jodidbeschlag gelblichweiss. Sulfidbeschlag weiss, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

Verhalten der Substanz gegen die Boraxperle.

Man bringt eine kleine Probe der gepulverten Verbindung in die geschmolzene Perle erhitzt zuerst in der Oxydationsflamme, nachher in der Reductionsflamme und beobachtet die hierbei auftretenden Färbungen.

Färbung in der Oxydationsflamme.

Farblos: *Alkalische Erden,*
Silber,
Zink,
Zinn,
Cadmium,
Molybdän,
Wolfram,
Tantal,
Niob,
Titan.

Bei starker Sättigung erscheinen die Perlen oft gelblich und werden nach dem Erkalten trübe.

Gelb: *Eisenoxyd* (heiss roth),
Nickel (heiss violett),
Ceroxyd (heiss rothgelb),
Uran (heiss rothgelb),
Vanadin.

Grün: *Chrom* (heiss roth),

Blau: *Kobalt,*
Kupfer (heiss grün).

Violett: *Mangan* (kalt violettroth),
Didym.

Färbung in der Reductionsflamme.

Roth: *Kupfer* (stark gesättigt undurchsichtig),
Titansäure,
Wolframsäure,
Niobsäure (bei Gegenwart von Eisen blutroth).

Gelb: *Wolfram,*
Molybdän,
Vanadinsäure.

Grün: *Eisen,*
Chrom,
Uran,
Vanadin.

Blau: *Kobalt.*

Grau: *Antimon,*
Nickel,
Zink,
Silber,
Wismuth,
Cadmium,
Blei,
Tellur (trübe).

Bei längerem Blasen werden die Perlen, mit Ausnahme der Niobsäure, wieder farblos.

Verhalten gegen die Phosphorsalzperle.

Färbung in der Oxydationsflamme.

Farblos: *Alkalische Erden,*
Silber,
Zink,
Zinn,
Cadmium,
Molybdän,
Wolfram,
Tantal,
Niob,
Titan,
Kieselsäure; bleibt beim Schmelzen ungelöst, schwimmt in der schmelzenden Perle umher und scheidet sich beim Erkalten aus (Kieselskelet).

Gelb: *Eisenoxyd,*
Nickel,
Vanadin.

Grün: *Chrom* (heiss gelb).

Blau: *Kobalt,*
Kupfer (heiss grün).

Violett: *Mangan,*
Didym.

Färbung in der Reductionsflamme.

Farblos: *Thonerde,*
alkalische Erden,
Zinn,
Mangan,
Cer,
Didym.

Roth: *Kupfer* (undurchsichtig),
Wolframsäure,
Niobsäure (bei Gegenwart von Eisen).

Grün: *Uran,*
Chrom (heiss gelb),
Molybdän,
Vanadin (heiss gelb).

Blau: *Kobalt,*
Wolframsäure,
Niobsäure (schwach gesättigt violett).

Violett: *Titansäure* (heiss gelb),
Niobsäure (schwach gesättigt violett, stark gesättigt blau).

Grau: *Antimon,*
Nickel,
Zink,
Silber,
Wismuth,
Cadmium,
Blei,
Tellur (trübe).

Flammenfärbungen.

Eine kleine Probe der gepulverten Substanz befeuchtet man mit etwas Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, bringt dieselbe an das ösenförmig umgebogene Ende eines Platindrahtes und erhitzt am unteren Rande der Flamme des Bunsen'schen Brenners.

Gelb: *Natriumverbindungen*. Die Färbung verschwindet, wenn man die Flamme durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma beobachtet (S. 49).

Gelbroth: *Calciumverbindungen*. Durch ein grünes Glas beobachtet erscheint die Flamme zeisiggrün.

Roth: *Strontium-* und *Lithiumverbindungen*. Die Strontiumflamme ist scharlachroth, die von Lithium carminroth. (Am sichersten mit dem Spectralapparat zu unterscheiden.)

Violett: *Kalium-, Rubidium-, Cäsiumverbindungen*.

Grün: *Baryumverbindungen* (gelbgrün),
Thallium,
Phosphorsäure (fahlgrün),
Borsäure (grasgrün).

Blau: *Kupferchlorid* (nach dem Befeuchten mit Salpetersäure grün).

Verhalten gegen Schwefelsäure[1].

Man bringt eine Probe der gepulverten Substanz in eine Probirröhre, übergiesst mit etwa dem dreifachen Volumen verdünnter Schwefelsäure und erwärmt schwach.

Entsteht beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure Aufbrausen, so deutet dies auf Carbonate. Erfolgt Entwickelung von Schwefelwasserstoff, so sind Schwefelmetalle vorhanden; scheidet sich gleichzeitig Schwefel aus, so deutet dies auf Polysulfide. Wird Schwefel ausgeschieden, unter Entwickelung von schwefeliger Säure, so ist auf Hyposulfite und Rhodanverbindungen Rücksicht zu nehmen.

[1] Die Prüfung der zu untersuchenden Substanz gegen *concentrirte* Schwefelsäure gibt vor Allem Aufschluss über die Anwesenheit gewisser nicht flüchtiger organischer Säuren (z. B. Weinsäure, Citronensäure, Cyan- und Ferrocyanverbindungen), über deren Anwesenheit man vor der eigentlichen Untersuchung gewiss sein muss (siehe hierüber S. 66).

Organische Verbindungen werden durch concentrirte Schwefelsäure meist unter Schwärzung (Abscheidung von Kohle) zersetzt. Chlorverbindungen liefern Chlorwasserstoffgas, erkennbar am Geruche und an den weissen Nebeln, welche es beim Annähern eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes liefert. Fluorverbindungen geben stark saure Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure, welche Glas ätzen. Fluorsiliciumverbindungen entwickeln neben Fluorwasserstoff, Fluorsilicium, welches sich beim Annähern eines feuchten Glasstabes unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt (siehe S. 37). Brommetalle und Jodmetalle liefern, besonders nach Zusatz von Mangansuperoxyd, braunroth bezw. violettroth gefärbte Dämpfe; die Joddämpfe condensiren sich an den kälteren Theilen der Röhre zu einem schwarzen Sublimat. Nitrate (auf vorherigen Zusatz von einigen Streifen Kupferblech) und Nitrite entwickeln roth gefärbte Gase. Cyanmetalle, Ferro- und Ferricyanverbindungen werden unter Entwickelung von Blausäuregas zerlegt, erkennbar am Geruch. Bei Gegenwart von Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadinsäure, Titansäure wird, bei gleichzeitiger Einwirkung von Zink, die Flüssigkeit blau gefärbt.

Auflösen der Substanz.

Ehe man zur Lösung einer Substanz schreitet, ist es nothwendig, dieselbe fein zu pulvern. Dies ist besonders dann erforderlich, wenn es sich um Auflösung von Substanzen handelt, welche überhaupt schwer von Lösungsmitteln angegriffen werden. Man versucht vorerst eine kleine Probe der Verbindung durch Kochen mit Wasser in Lösung zu bringen. Erfolgt die Lösung hierbei gar nicht oder nur theilweise, so wendet man zunächst Chlorwasserstoffsäure, verdünnte und concentrirte, an[1]). Wirkt auch diese nicht wesentlich ein, so bringt man Salpetersäure in Anwendung.

---

[1]) Bei Gegenwart von durch Säuren zersetzbaren Silicaten wird

Wendet man Salpetersäure zur Zersetzung von Schwefelmetallen an, so kann sich Schwefel ausscheiden, sowie ein weisser Rückstand bleiben. Schwefel lässt sich leicht durch Erhitzen auf einem Porzellandeckel erkennen. Hinterlässt der Schwefel nach dem Verbrennen noch einen Rückstand, so löst man diesen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser (Mischung von 1 Thl. Salpetersäure mit 2—3 Thln. Chlorwasserstoffsäure) und fügt diese Lösung der übrigen hinzu. Hinterlässt das Schwefelmetall beim Behandeln mit Salpetersäure noch einen weissen Rückstand, so prüft man einen Theil desselben zunächst vor dem Löthrohr auf der Kohle und bewirkt dessen Lösung durch Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser.

Zur Lösung von Metallen oder Metalllegirungen wendet man am besten Salpetersäure an. Bleibt hierbei ein weisser Rückstand, so kann dieser von Zinnoxyd und Antimonoxyd (bei Gegenwart von Arsen, Kupfer und Blei kleine Mengen dieser Metalle enthaltend) herrühren. Dieselben sind durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr auf der Kohle leicht erkennbar. Durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel oder durch Digeriren mit gelbem Schwefelammonium gehen dieselben (unter Zurücklassung von CuS und PbS) in Lösung.

Bei der Untersuchung complicirt zusammengesetzter Substanzen ist es vortheilhaft, die verschiedenen Lösungen, welche

---

beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure die Kieselsäure theilweise ausgeschieden und kann, nach dem Filtriren, mit Hülfe der Phosphorsalzperle als solche erkannt werden. Ist die Gegenwart von Kieselsäure dargethan, so bewirkt man, vor der Prüfung auf Oxyde, deren vollständige Abscheidung, indem man die chlorwasserstoffsaure Lösung der Substanz zur Trockne bringt und den Rückstand noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Erwärmt man nun den Rückstand mit wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann auf Zusatz von Wasser, so bleibt sämmtliche Kieselsäure ungelöst zurück. Die erhaltene Kieselsäure muss mit Fluorammonium noch auf Reinheit, d. h. auf Anwesenheit anderer in Chlorwasserstoffsäure unlöslicher Verbindungen geprüft werden. (Siehe: Specielle Reactionen der einzelnen Säuren: Kieselsäure.)

beim Behandeln der Substanz mit Wasser, Salzsäure, Salpetersäure etc. erhalten werden, gesondert zu untersuchen.

Ist weder durch Chlorwasserstoffsäure, noch durch Salpetersäure oder Königswasser eine wesentliche Zersetzung der Substanz zu bewirken, so hat man speciell die Anwesenheit unlöslicher oder schwer löslicher Sulfate (vorzugsweise $BaSO_4$, auch $SrSO_4$, $PbSO_4$; letzteres ist in Ammoniumtartrat und Ammoniumacetat löslich und lässt sich hierdurch von den anderen Sulfaten, auch von Kieselsäure, trennen), ferner die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate, Fluorverbindungen ($CaFl_2$ z. B.), Aluminium- und Chromverbindungen (z. B. Chromeisenstein), Chlormetalle (AgCl z. B., auch AgBr und AgJ), Schwefelmetalle (MoS_2), Ferrocyanverbindungen (Berlinerblau), unlösliche Oxyde und Säuren (so z. B. stark geglühtes Eisenoxyd, Zinn- und Antimonoxyd, Titan-, Tantal-, Niobsäure) und Kohlenstoff speciell zu berücksichtigen.

Unlösliche Sulfate, Silicate, Ferrocyanmetalle und einzelne Chromverbindungen lassen sich durch Schmelzen mit etwa der vierfachen Menge einer Mischung von gleichen Theilen Kalium- und Natriumcarbonat aufschliessen [1]; einige davon auch durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Kalium- oder Natriumcarbonat.

Wendet man Natriumcarbonat zur Zersetzung von Silicaten an, so kann natürlich diese Schmelze nicht zur Nachweisung der Alkalien dienen. In diesem Falle zersetzt

---

[1] Hat man z. B. Baryumsulfat und schmilzt mit Natriumcarbonat, so resultirt Baryumcarbonat und Natriumsulfat. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser geht das Natriumsulfat neben dem überschüssigen Natriumcarbonat in Auflösung, während Baryumcarbonat den Rückstand bildet. Das Natriumsulfat ist durch Filtration vom Baryumcarbonat zu trennen und letzteres, nach vollständigem Auswaschen, in verdünnter Salzsäure zu lösen. — Schmilzt man ein Silicat mit Natriumcarbonat, so geht, beim nachherigen Auslaugen der Schmelze mit Wasser, die Kieselsäure als Natriumsilicat in Auflösung. Es sind also stets die Säuren im wässerigen Auszuge der Schmelze und die Oxyde im Rückstande zu suchen.

man die Verbindungen entweder mit gasförmiger Fluorwasserstoffsäure, oder man mengt dieselben mit Fluorwasserstoff-Fluorammonium und erhitzt. Hierbei wird flüchtiges Fluorsilicium gebildet, während die Metalle (als Fluormetalle) im Rückstande bleiben und durch Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure (als Chloride) in Lösung gehen.

Fluor- und Aluminiumverbindungen lassen sich durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufschliessen. Erstere werden derart zersetzt, dass sich Fluorwasserstoffgas und die betreffenden Sulfate (bei $CaFl_2$ also $CaSO_4$) bilden, die durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure in Lösung gehen.

Chromeisenstein lässt sich (nach vorherigem Schlämmen) durch anhaltendes Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat zersetzen.

Unlösliche Chlor- (Brom-, Jod-) Metalle werden durch Zink auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, unter Abscheidung des Metalls, leicht zersetzt.

Zur Aufschliessung unlöslicher Schwefelmetalle schmilzt man dieselben mit einem Gemisch von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel. Wendet man dieses Verfahren, z. B. zur Zersetzung von Molybdänglanz an, so geht durch Extrahiren der Schmelze mit Wasser, das Molybdän als Schwefelmolybdän-Schwefelnatrium in Auflösung.

Unlösliche Oxyde und Säuren lassen sich meist durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Lösung bringen, so z. B. Eisenoxyd und Thonerde, Titan-, Tantal- und Niobsäure. Unlösliches Eisenoxyd lässt sich auch leicht in lösliches Oxyd überführen, wenn man dasselbe längere Zeit mit verdünnter Natron- oder Kalilauge erwärmt; es geht hierbei in Hydroxyd über, welches, nach dem Abgiessen der Kalilauge, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löslich ist [1]).

Kohle wird durch andauerndes Glühen bei Luftzutritt vollständig in Kohlenoxyd resp. Kohlensäure übergeführt.

---

[1]) Classen. Zeitschrift für analyt. Chemie. 17. 182.

Mengt man Kohle mit Kupferoxyd und glüht das Gemenge, so entsteht Kohlensäure, welche mit Hülfe von Kalkwasser nachgewiesen werden kann. (Siehe Nachweisung der Kohlensäure.)

Untersuchung der Lösungen.

Prüfung auf Oxyde.

Wie schon oben erwähnt wurde, können die Oxyde (und einige Säuren) durch das abweichende Verhalten, welches sie gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und Phosphorsalz (oder Natriumphosphat) zeigen, in fünf verschiedene Gruppen gebracht werden.

Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle lassen sich ihrerseits wieder in zwei Gruppen spalten, indem ein Theil der Schwefelmetalle in Schwefelammonium löslich, ein anderer Theil darin unlöslich ist.

Gruppe I.

Durch *Schwefelwasserstoff* aus saurer Lösung werden (als Schwefelmetalle) gefällt:

Blei schwarz,	*unlöslich in Schwefelammonium.*
Silber schwarz,	
Quecksilber schwarz,	
Wismuth schwarzbraun,	
Kupfer schwarz,	
Cadmium gelb,	
Palladium schwarz,	
Rhodium schwarz,	
Ruthenium schwarz,	
Osmium schwarz,	
Platin[1]) schwarzbraun,	

[1]) Schwefelplatin geht nur dann in Schwefelammonium über, wenn gleichzeitig Arsen, Antimon, Zinn oder Gold vorhanden sind und zwar ist

Antimon orange, Arsen gelb, Zinnoxydul braun (als Zinnsulfür), Zinnoxyd gelb (als Zinnsulfid), Molybdän schwarzbraun, Wolfram [1]) braun, Vanadin braun, Gold schwarzbraun, Platin schwarzbraun, Iridium schwarzbraun, Selen rothgelb, Tellur schwarz,	*löslich in Schwefelammonium.*

Gruppe II.

Durch *Schwefelammonium* werden aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung gefällt:

a) als Schwefelmetalle:

Zink weiss,
Eisen schwarz,
Mangan fleischroth oder grün (S. 24),
Kobalt schwarz,
Nickel schwarz,
Uran (als UO_2S) schwarzbraun,
Thallium schwarz,
Indium gelblich;

---

dasselbe um so mehr löslich, je grösser die Mengen der letzteren Metalle sind. Sind genannte Metalle nicht, sondern nur solche vorhanden, deren Schwefelverbindungen unlöslich in Schwefelammonium sind, so geht bei Anwendung von Einfach-Schwefelammonium kein Schwefelplatin, bei Anwendung von Polysulfid gehen nur geringe Mengen in Auflösung. In allen Fällen hat man also, wenn Platin vermuthet wird, dasselbe noch in dem, in Salpetersäure unlöslichen Rückstand (neben Quecksilber) aufzusuchen.

[1]) Wolfram und Vanadin werden nicht direct durch Schwefelwasserstoff gefällt: es entstehen nur dann Niederschläge von Schwefelmetallen, wenn zu der mit Schwefelammonium versetzten Auflösung eine Säure bis zur sauren Reaction zugefügt wird.

b) als Hydroxyde.

Aluminium, Beryllium,	weiss,
Chrom,	grün,
Thorium, Erbium, Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Zirkon, Titan, Tantal, Niob,	weiss.

Ausser diesen Metallen werden bei Gegenwart von Oxal- oder Phosphorsäure auch die Verbindungen dieser Säuren mit Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium gefällt.

Die Verbindungen der Borsäure, Arsensäure und Weinsäure mit den alkalischen Erden werden durch Schwefelammonium nur theilweise gefällt.

Gruppe III.

Durch *Ammoniumcarbonat* werden gefällt:

Baryum, Strontium, Calcium,	weiss, als Carbonate.

Gruppe IV.

Durch *Phosphorsalz* (oder Natriumphosphat) [1]) wird gefällt:

Magnesium, als weisses Ammoniummagnesiumphosphat.

---

[1]) An Stelle des Natriumphosphats wendet man zweckmässiger Phosphorsalz an, welches den Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat rascher hervorruft, als das erstere.

Gruppe V.

Durch keines dieser Reagentien sind fällbar:

Kalium,
Natrium,
Lithium,
Cäsium,
Rubidium,
Ammoniak.

Bei den nachfolgenden Untersuchungs-Methoden der Niederschläge, welche durch die Gruppen-Reagentien entstanden sind, wird angenommen, dass sämmtliche Oxyde in Lösung sich befinden können. Es ist daher selbstverständlich, dass, wenn z. B. auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu der zu prüfenden Flüssigkeit keine Fällung entsteht, dieselbe Flüssigkeit zur weiteren Prüfung mit Schwefelammonium etc. benutzt werden kann.

Fügt man ein Reagens zur Fällung eines Metalls hinzu, so muss man sich, nachdem die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit hinreichend klar geworden ist, immer überzeugen, dass auf ferneren Zusatz desselben Reagens' keine Fällung mehr entsteht.

Gruppe I.

Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Man säuert die Flüssigkeit, sofern dieselbe keine freie Säure enthält, mit Chlorwasserstoffsäure an [1]) und fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu, bis die Flüssigkeit nach dem

---

[1]) Ist die Substanz in Salpetersäure oder in Königswasser gelöst worden, so muss die Lösung zunächst im Wasserbade vollständig eingedampft und der Rückstand in Wasser, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst werden.

Bei Gegenwart von Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul entsteht schon auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein weisser Niederschlag der betreffenden Chlorverbindungen, welcher durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. — Beim Ansäuern von Lösungen, die Borsäure, Kieselsäure, Antimonsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Thalliumoxydul,

Umschütteln deutlich darnach riecht[1]). Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und das Filtrat zur Untersuchung der zur Gruppe II, III etc. gehörenden Metalle reservirt. Den Niederschlag übergiesst man auf dem Filter[2]) mit etwas erwärmtem Schwefelammonium[3]) und wäscht denselben alsdann, bis zur Entfernung des überschüssigen Schwefelammoniums, mit Schwefelwasserstoffwasser aus.

Die *Schwefelammonium-Lösung* kann Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelgold, Schwefelplatin[4]), der im Schwefelammonium unlösliche Rückstand die Sulfide von Blei, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Platin, Osmium, Rhodium und Ruthenium[5]) enthalten.

Hyposulfite und Schwefelalkalien enthalten, kann ebenfalls ein weisser Niederschlag entstehen.

[1]) Hat die Vorprobe Arsen ergeben, so müsste, falls dasselbe als Arsensäure in Lösung sich befindet, Schwefelwasserstoffgas längere Zeit, unter Erwärmen der Flüssigkeit, eingeleitet werden. — Erfolgt auf Zusatz von Schwefelwasserstoff Ausscheidung von Schwefel, welcher die Flüssigkeit milchig trübt, so deutet dies auf Anwesenheit von Eisenoxyd, Manganoxyd, Uebermangansäure oder Chromsäure.

[2]) Besser ist es, den Niederschlag vom Filter (durch Aufdrücken des ausgebreiteten Filters auf eine kleine Porzellanschale) zu entfernen und denselben in der Schale mit Schwefelammonium zu digeriren. Hat die Vorprobe kein Arsen, Antimon etc. ergeben, so empfiehlt es sich, nur einen kleinen Theil des Schwefelwasserstoff-Niederschlages in einem Reagircylinder mit Schwefelammonium zu erwärmen und das Filtrat einer vorläufigen Prüfung zu unterziehen.

[3]) Zur Nachweisung kleiner Mengen von Kupfer ersetzt man das Schwefelammonium durch Schwefelkalium, da das Schwefelkupfer in ersterem Reagens etwas löslich ist.

[4]) Bezüglich des Schwefelplatins siehe Amerkung S. 82. — Ausser diesen Metallen können noch Molybdän, Wolfram, Vanadin, Iridium, Tellur in die Schwefelammoniumlösung übergehen, deren Auffindung weiter unten (Qualitative Trennung der selten vorkommenden Körper) angegeben ist.

[5]) Die Auffindung von Platin und der Platinmetalle ist ebenfalls weiter unten angegeben.

Untersuchung der Schwefelammoniumlösung.

Man versetzt dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und erwärmt so lange, bis kein Schwefelwasserstoffgas mehr entweicht. Hierdurch werden die in Lösung befindlichen Schwefelmetalle als solche wieder ausgefällt [1]).

Ist die Fällung rein weiss (milchig), so rührt dieselbe nur von ausgeschiedenem Schwefel her, und in diesem Falle waren keine der oben erwähnten Metalle in Auflösung [2]). Ist die Fällung gelb, orange oder dunkel, so filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht aus und erwärmt schwach mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak hinzugefügt hat.

In Auflösung geht Schwefelarsen, im Rückstande bleiben: Schwefelantimon, Schwefelzinn etc.

Nachweisung von Arsen.

Zur Nachweisung des Arsens wird die Auflösung in Ammoniumcarbonat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, dann mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt und erwärmt. Der Niederschlag von Schwefelarsen wird filtrirt, in concentr. Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Arsensäure in der nöthigenfalls filtrirten Flüssigkeit durch Chlormagnesiumlösung oder Magnesiumsulfat nachgewiesen (S. 11). Man kann auch das Schwefelarsen in einigen Tropfen Ammoniak lösen, die Flüssigkeit auf Zusatz von Cyankalium und Natriumcarbonat zur Trockne verdampfen und den Rückstand in einer, an dem einen Ende zugeschmolzenen, Glasröhre erhitzen. Bei Gegenwart von Arsen setzt sich an den kälteren Theilen der Röhre das Arsen als dunkler Spiegel ab (siehe S. 9).

Zur Nachweisung von Spuren von Arsen bedient man sich am vortheilhaftesten der S. 13 angegebenen Methode; bei An-

---

[1]) Ist der Niederschlag dunkel gefärbt, so kann dies, bei Anwendung von Schwefelammonium, von Schwefelkupfer herrühren: die dunkle Färbung kann indess auch auf Platin, Gold, Molybdän etc. deuten.

[2]) Es ist selbstverständlich, dass, wenn es sich um Nachweisung von Spuren dieser Verbindungen handelt, die weisse Fällung nicht mehr entscheidend ist, und der Niederschlag weiter untersucht werden muss.

wendung dieses Verfahrens ist es indess nothwendig, eine schwefelsaure Auflösung anzuwenden, welche man durch Eindampfen der Lösung von Schwefelarsen in Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erhält.

Antimon. Den in Ammoniumcarbonat unlöslichen Rückstand prüft man entweder vor dem Löthrohr auf der Kohle (siehe Vorprüfungen S. 66), oder man löst denselben in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat, dampft diese Lösung ab und bringt einen Theil des in verdünnter Schwefelsäure gelösten Rückstandes in den S. 13 beschriebenen Apparat. Es entsteht Antimonwasserstoffgas, welches, angezündet, Flecken auf Porzellan erzeugt (siehe S. 15), während bei Gegenwart von Zinn dieses sich auf das Zink niederschlägt. Zur speciellen Erkennung des Antimons kann man das Verhalten der Flecken gegen Natriumhypochlorit (siehe S. 15) benutzen.

Zinn. Zur Erkennung des Zinns erwärmt man, zur Ueberführung des Zinnchlorids in Chlorür, den Rest der Lösung mit metallischem Eisen (Eisenpulver oder -draht), bis die Flüssigkeit grün erscheint. Die filtrirte Flüssigkeit wird gegen Quecksilberchlorid geprüft (weisse Fällung von Quecksilberchlorür oder graue von metallischem Quecksilber).

Zweites Verfahren zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Die aus der Lösung in Schwefelammonium durch eine verdünnte Säure gefällten Sulfide werden nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erwärmt. In Auflösung gehen: Schwefelantimon und Schwefelzinn, im Rückstande bleibt: Schwefelarsen.

Antimon. Zur Nachweisung des Antimons neben Zinn fügt man zu einem kleinen Theil der durch Eindampfen concentrirten Lösung auf Platinblech ein Stückchen Zink. Es werden hierdurch beide Metalle reducirt, und das entstehende metallische Antimon erzeugt auf dem Platinblech einen schwarzen Fleck.

Zinn. Zur Nachweisung des Zinns reducirt man den ganzen Rest der Lösung in der Probirröhre mit Zink, wodurch also wieder

beide Metalle ausgeschieden werden, filtrirt ab, wäscht aus und löst unter Erwärmen in Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung wird, wie oben angegeben, mit Quecksilberchlorid auf Zinn geprüft.

Die geringsten Mengen von Antimon oder Zinn lassen sich nach der von Bunsen angegebenen Methode nachweisen. (Siehe Flammenreactionen S. 72 und 73.)

Arsen.

Um in dem oben erhaltenen, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstande das Arsen nachzuweisen, kann man die beim ersten Verfahren angegebenen Methoden befolgen.

Arsensäure, oder arsenige Säure?

Zur Entscheidung der Frage, ob das Arsen in der ursprünglichen Lösung als arsenige Säure oder als Arsensäure vorhanden ist, kann man das Verhalten beider gegen Chlormagnesium (Magnesiumsulfat), bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak benutzen, welches in Arsensäurelösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag und in den Lösungen der arsenigen Säuren keinen Niederschlag hervorbringt. Sind beide Säuren vorhanden, so kann man im Filtrate des Magnesium-Ammoniumarsenat-Niederschlages die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff nachweisen.

Zinnoxydul oder Zinnoxyd?

Zur Entscheidung, ob in der ursprünglichen Verbindung das Zinn als Oxydul oder als Oxyd enthalten ist, kann man die Lösung gegen Quecksilberchlorid prüfen. Zinnchlorür erzeugt eine weisse oder graue Fällung, während Zinnchlorid nicht einwirkt.

Ferner wird bei Gegenwart von Zinnoxyd durch Schwefelwasserstoff gelbes Zinnsulfid gefällt, welches in Ammoniak löslich ist, während Zinnoxydul als braunes, in Ammoniak unlösliches Zinnsulfür gefällt wird.

Gold und Platin.

Zur Untersuchung der Schwefelammoniumlösung auf Gold und Platin löst man die durch verdünnte Schwefelsäure aus ersterer gefällten Schwefelmetalle in Königswasser, dampft ab, löst in Wasser auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure und fällt das Platin durch Chlorammonium als Ammonium-Platinchlorid. Sehr kleine Mengen von Platin lassen sich mit Jodkaliumlösung erkennen, welche, im Ueberschuss zugefügt, eine dunkelrothe und bei ganz minimalen Mengen

(etwa 0,0001 g Platin), eine dunkel rosarothe Färbung hervorbringt.

Zur Abscheidung von Gold erwärmt man das Filtrat mit Oxalsäure, Eisenoxydulsulfat oder salzsaurem Hydroxylamin.

Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Rückstandes.

Quecksilber. Man erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure. Bleibt hierbei ein Theil ungelöst [1]), so ist dieser auf Quecksilber zu prüfen. Man löst denselben in Königswasser, entfernt letzteres vollständig durch Eindampfen, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt den Schwefel ab, fügt Natronlauge hinzu, bis eben ein Niederschlag entsteht, löst diesen in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und versetzt tropfenweise mit verdünnter Jodkaliumlösung. Bei Gegenwart von Quecksilber entsteht rothes Quecksilberjodid, im Ueberschuss von Jodkalium löslich (S. 5). Anstatt dieses Verfahrens kann man auch die Lösung in Königswasser, nach vorherigem Verdampfen des letzteren, gegen Zinnchlorür prüfen. Weisser oder grauer Niederschlag [2]).

---

[1]) Wenn man nicht genügend lange mit Salpetersäure behandelt, so kann ein dunkler Rückstand bleiben, welcher von Schwefelmetallen herrührt, die von ausgeschiedenem Schwefel eingeschlossen sind. Ist der Rückstand gelb oder grau, so besteht derselbe aus Schwefel; ein weisser, pulveriger Rückstand lässt auf Bleisulfat schliessen. Erwärmt man dieses mit Ammoniumtartrat oder Ammoniumacetat, so geht dasselbe in Lösung. Unter Umständen kann der in Salpetersäure unlösliche Rückstand auch Schwefelplatin enthalten (siehe Anmerkung S. 82). Wird Platin vermuthet, so röstet man einen Theil der rückständigen Schwefelmetalle, wodurch metallisches Platin entsteht, löst dieses in Königswasser und verfährt, wie oben angegeben.

[2]) Ob das Quecksilber in der ursprünglichen Lösung als Oxydul oder Oxyd vorhanden ist, kann man durch das Verhalten derselben gegen Chlorwasserstoffsäure constatiren. Bei Gegenwart des Oxyduls entsteht weisses Chlorür. In Oxydlösungen erzeugt Zinnchlorür weisse oder graue Fällung. Um Quecksilberoxydul neben Oxyd nachzuweisen, fällt man mit Chlorwasserstoffsäure. Das Filtrat wird zur Nachweisung des Oxyds mit Zinnchlorür versetzt.

Zur Nachweisung minimaler Mengen von Quecksilber sind die gebräuchlichen Methoden überhaupt nicht geeignet. Wenn es sich hierum handelt, so entfernt man die freie Säure durch Eindampfen, löst den

Die salpetersaure Auflösung des in Schwefelammonium unlöslichen Rückstandes wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und, gleichgültig ob hierdurch eine Fällung entsteht, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzugefügt, wodurch das Blei als weisses Bleisulfat gefällt wird. Dieses wird abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche, bei Gegenwart von Silber, weisses, flockiges Chlorsilber erzeugt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit gibt nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, bei Gegenwart von Wismuth, einen weissen Niederschlag von Wismuthhydroxyd[1]. Um diesen Niederschlag näher zu prüfen, filtrirt man denselben ab, äschert das Filter ein, mengt mit etwas Jodkalium und Schwefel und erhitzt schwach vor dem Löthrohr auf der Kohle. Bestand der Niederschlag aus Wismuthoxyd, so erhält man einen flüchtigen, scharlachrothen Beschlag von Wismuthjodid.

Blei. Silber. Wismuth.

Bei Gegenwart von Kupfer ist die vom Witmuthhydroxyd-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit blau gefärbt[2]. Um in derselben noch Cadmium nachzuweisen, fügt man Cyankalium bis zur Entfärbung hinzu und prüft mit Schwefelwasserstoff.

Kupfer. Cadmium.

Rückstand in Wasser auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und electrolysirt die Flüssigkeit mit Hülfe von einem Bunsen-schen Element oder mehreren Meidinger'schen oder Daniell'schen Elementen. Als negative Electrode wendet man ein Stückchen gut gereinigtes und entfettetes Goldblech oder ein kurzes Stück Golddraht an. Nach 5—10stündiger Einwirkung unterbricht man den Strom, wäscht die negative Electrode mit Wasser und Alkohol ab, trocknet kurze Zeit im Exsiccator und bringt dieselbe in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre. Zieht man nun das offene Ende zu einem Capillarrohr aus und erwärmt die negative Electrode, so condensirt sich das Quecksilber in der Capillarröhre und kann nun mit Hülfe der Loupe oder des Mikroskops an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden.

[1] Zur Nachweisung geringer Mengen von Wismuth versetzt man die schwach saure Lösung mit einer kleinen Menge von Bleinitrat und fügt Jodkaliumlösung hinzu. Es entsteht ein orangegelber bis rother Niederschlag, je nach dem Mengenverhältniss zwischen Wismuth und Blei.

[2] Zur näheren Prüfung auf Kupfer kann man einen Theil der Flüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, mit Ferrocyankalium versetzen, welches rothes Ferrocyankupfer erzeugt.

Es wird hierbei nur Cadmium, als gelbes Schwefelcadmium, ausgeschieden.

Zur Erkennung von Cadmium neben Kupfer kann man auch die mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung mit Natriumhyposulfit versetzen, bis dieselbe entfärbt ist. Kocht man nun einige Minuten, so fällt alles Kupfer als schwarzes Sulfür. In der filtrirten Flüssigkeit kann man das Cadmium wie vorhin nachweisen.

Man kann auch beide Metalle durch Schwefelwasserstoff fällen, den Niederschlag abfiltriren, auswaschen und mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure mit 5 Theilen Wasser) erwärmen. In Auflösung geht Cadmium, welches wieder mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann.

Gruppe II.

Niederschlag durch Schwefelammonium.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage ursprünglich abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Chlorammonium, dann mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und fügt (gleichgültig, ob schon auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung entsteht oder nicht) *Schwefelammonium* hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und erwärmt.

Der Niederschlag kann enthalten: Schwefelzink, Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Uranylsulfid, Chromhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Baryum-, Strontium-, Calciumphosphat oder -oxalat, Fluorcalcium und Magnesium-Ammoniumphosphat[1]).

Kobalt und Nickel. Man bringt den ausgewaschenen Niederschlag in einen Reagircylinder, übergiesst denselben mit einem kalten Gemisch von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure und 3 Thl. Schwefelwasser-

---

[1]) Die Verbindungen von Baryum, Strontium und Calcium mit Borsäure, Arsensäure und Weinsäure werden nur theilweise oder gar nicht gefällt, wesshalb dieselben hier nicht berücksichtigt werden. Ist Arsensäure vorhanden, so wird diese schon bei der Prüfung des Schwefelwasserstoff-Niederschlages constatirt, resp. ausgeschieden.

stoffwasser und schüttelt wiederholt um. Bleibt hierbei ein schwarzer Rückstand, so können Nickel und Kobalt vorhanden sein [1]). Einen kleinen Theil des Rückstandes prüft man zunächst mit der Phosphorsalzperle auf Kobalt (S. 75). Blaufärbung der Perle beweist die Anwesenheit von Kobalt (siehe S. 26). Man löst nun den Niederschlag in Königswasser, dampft im Wasserbade ein und löst den Rückstand in Wasser. Die Flüssigkeit versetzt man zunächst mit Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss, löst den entstandenen Niederschlag in Cyankalium und fügt Natriumhypochlorit oder Bromwasser hinzu. Entsteht ein schwarzer Niederschlag, so ist Nickel vorhanden. (Siehe Nickelsulfat S. 27) [2]).

Bei Abwesenheit von Kobalt versetzt man zur Nachweisung des Nickels die Lösung des Rückstandes, nach vorheriger Entfernung des Königswassers durch Eindampfen, direkt mit Natronlauge. (Grüner Niederschlag von Nickelhydroxydul.)

Man kann auch, nachdem man sich vorher von der Anwesenheit von Kobalt überzeugt hat (siehe oben), die Lösung beider Metalle (nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure) mit Natriumcarbonat neutralisiren, Cyankalium hinzufügen, bis der entstehende Niederschlag gelöst wird und auf Zusatz von Bromwasser oder frisch bereitetem Natriumhypo-

---

[1]) Bei Gegenwart von Nickel verräth sich dasselbe, besonders bei Anwendung von Ammoniak im Ueberschuss und gelbem Schwefelammonium, leicht dadurch, dass das Filtrat von aufgelöstem Schwefelnickel braun gefärbt ist. Man säuert dann mit Essigsäure an, dampft ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Essigsäure auf und sammelt das rückständige Schwefelnickel auf besonderem Filter.

[2]) Eine andere, für quantitative Zwecke geeignete Methode, Kobalt und Nickel zu trennen, beruht auf Abscheidung des ersteren als Kobalt-Kaliumnitrit. (Siehe S. 26.) Man entfernt zunächst das Königswasser durch Eindampfen, löst den Rückstand in einigen Tropfen Wasser, versetzt mit Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss und löst den hierdurch entstandenen Niederschlag in concentrirter Essigsäure. Zu dieser Flüssigkeit fügt man eine gesättigte, vorher mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man vom Kobaltkaliumnitrit ab und versetzt, zur Nachweisung des Nickels, das Filtrat mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss. (Siehe oben.)

chlorit längere Zeit erwärmen. Das Nickel wird als schwarzes wasserhaltiges Nickelhydroxyd gefällt (S. 27), während Kobalt (als Kobaltidcyankalium) in Lösung bleibt.

Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Schwefelammonium-Niederschlages wird, zur Verjagung und Zersetzung des Schwefelwasserstoffs, nach vorherigem Zusatz von Salpetersäure, gekocht, zu der erkalteten Flüssigkeit Bromwasser [1]) hinzugefügt, bis dieselbe stark braun gefärbt ist, dann mit Natriumcarbonat übersättigt, einige Minuten schwach erwärmt und alsdann filtrirt [2]).

Das Filtrat kann enthalten: Chrom (als Natriumchromat) und Uran (als Uranylnatriumcarbonat s. S. 28).

Der Rückstand kann enthalten: Zink, Eisen, Mangan und Aluminium als Oxyde, ferner Erdphosphate und -oxalate, Fluorcalcium und Magnesium-Ammoniumphosphat.

Chrom. Man säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an, concentrirt durch Eindampfen, fügt Alkohol hinzu und kocht zur Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Diese Flüssigkeit versetzt man mit Natriumcarbonat im Ueberschuss. Entsteht ein grüner oder graublauer Niederschlag, so ist Chrom vorhanden [3]). Man filtrirt den Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und fügt Ferrocyankalium

Uran.

---

[1]) Die Oxydation mit Bromwasser bezweckt nur die Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure, behufs Trennung von den übrigen Oxyden, kann also, wenn Chrom in der zu untersuchenden Substanz nicht zugegen sein kann, unterbleiben.

[2]) Erhitzt man stärker und längere Zeit, so kann, bei Gegenwart von Oxalaten, leicht Oxalsäure (als Natriumoxalat) in die alkalische Lösung übergehen und andererseits das in Natriumcarbonat gelöste Uran wieder gefällt werden (siehe S. 28). — Bei Gegenwart von Mangan wird ein Theil desselben durch Brom in Uebermangansäure übergeführt, in Folge dessen das Filtrat roth gefärbt erscheint. Es wird dann bei der nachherigen Prüfung auf Chrom etwas Manganhydroxyd abgeschieden.

[3]) Ist die Farbe des Niederschlages nicht grün oder graublau (so z. B. bei Verunreinigung desselben mit Manganhydroxyd), so schmilzt man zur näheren Charakterisirung den Niederschlag mit Soda und Salpeter (gelbe Schmelze von Kaliumchromat; siehe S. 30).

hinzu. Ein braunrother Niederschlag beweist die Anwesenheit von Uran.

Wenn auf Uran keine Rücksicht zu nehmen ist und es sich nur um Aufsuchung von Chrom neben Eisen etc. handelt, so kann man auch wie folgt verfahren. Man lässt die zu prüfende, von Säure möglichst befreite Lösung in eine heisse, mit Natriumcarbonat übersättigte Lösung von Kaliumpermanganat einfliessen, erhitzt zum Kochen und reducirt den Ueberschuss an Permanganat mittelst wenig Alkohol. Der Niederschlag, welcher die Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Mangan etc. enthält, wird abfiltrirt. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Chrom ist das Filtrat, welches das Chrom als Chromat enthält, gelb gefärbt. Säuert man dasselbe mit Salzsäure an und fügt frisch bereitete Jodkaliumlösung hinzu, so wird Jod ausgeschieden (siehe Jodkalium S. 46), welches durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden kann. Ist das Filtrat nicht gelb gefärbt, also event. nur wenig Chrom vorhanden, so concentrirt man dasselbe zunächst, säuert an und betupft mit der Flüssigkeit ein Stückchen Stärke, welche vorher mit einer frisch bereiteten Lösung von Jodkalium befeuchtet wurde.

Bildung blauer Jodstärke beweist die Anwesenheit von Chrom [1]).

Phosphorsäure.

Den Rückstand (Zink, Eisen etc. enthaltend S. 94) löst man in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und prüft einen kleinen Theil der Lösung mit Ammoniummolybdat, nach vorherigem Zusatz von Ammoniumnitrat, auf Phosphorsäure (hochgelber Niederschlag; siehe S. 51).

Oxalsäure.

Einen anderen Theil der Lösung prüft man auf Oxalsäure. Zu diesem Zwecke fügt man Natriumcarbonat im Ueberschuss hinzu und kocht längere Zeit. Die Flüssigkeit wird filtrirt und, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, mit Chlorcalcium auf Oxalsäure geprüft, welches weisses Calciumoxalat fällt (S. 47).

Zur Prüfung auf Fluor verwendet man die ursprüngliche

---

[1]) Donath u. Jeller. Rep. der analyt. Chemie 7. 33.

Fluor. feste Substanz und weist dasselbe entweder mit concentrirter Schwefelsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure und Kieselsäure nach (S. 37).

Bei Abwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure und Fluor. *Ist weder Phosphorsäure noch Oxalsäure oder Fluorwasserstoffsäure vorhanden,* so versetzt man den Rest der chlorwasserstoffsauren Lösung, nach Hinzufügen von Chlorammonium, mit Ammoniak und erwärmt. Entsteht ein rein weisser Niederschlag, so kann nur Aluminium, ist der Niederschlag roth gefärbt, neben diesem auch Eisen vorhanden sein. Zur Nachweisung beider Metalle löst man den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, prüft einen Theil der Lösung mit Ferrocyankalium oder Rhodankalium auf Eisenoxyd (siehe S. 22), während man zu dem andern Theile der Lösung Barytwasser [1] im Ueberschuss hinzufügt, kocht, vom entstandenen Eisenoxyd abfiltrirt und die etwa vorhandene Thonerde durch Kochen des Filtrats mit Chlorammonium niederschlägt (S. 31).

Eisen. Aluminium.

Die vom Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, zur Nachweisung von Zink und Mangan, mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Entsteht nach einigem Stehen ein weisser Niederschlag, so rührt dieser von Schwefelzink her (S. 20). Dieses wird abfiltrirt, das Filtrat, zur Nachweisung des Mangans, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger oder grüner Niederschlag (Schwefelmangan) beweist die Anwesenheit von Mangan (Seite 24) [2].

Zink. Mangan.

---

[1]) Barytwasser ist der Anwendung von Natron- oder Kalilauge vorzuziehen, da letztere schwer rein darstellbar sind und in der Regel Thonerde und Kieselsäure enthalten.

[2]) Der Niederschlag ist event. durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat auf dem Platinblech näher zu prüfen (grüne Schmelze von Kaliummanganat).

Sind nur geringe Mengen von Mangan vorhanden, so bildet sich auf Zusatz von Schwefelammonium der Niederschlag von Schwefelmangan erst beim längeren Stehen der Flüssigkeit. Um sich rascher der Anwesenheit von Spuren von Mangan zu vergewissern, dampft man die mit Schwefelammonium versetzte Flüssigkeit auf Zusatz von Soda und

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure oder Fluor.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Oxalsäure verfährt man folgendermassen:

Man prüft zuerst einen kleinen Theil der Lösung mit Ferrocyankalium oder Rhodankalium auf Eisen. Zu dem Rest der stark mit Wasser verdünnten Lösung fügt man Eisenchlorid, bis dieselbe gelb gefärbt ist, neutralisirt die freie Säure durch Zusatz von Natriumcarbonat, bis eben eine bleibende Trübung entsteht. Man säuert dann die Flüssigkeit stark mit Essigsäure an, fügt unter Umrühren festes Natriumacetat (1—2 g werden, wenn nicht gar zu viel Eisenchlorid zugefügt wurde, ausreichen) hinzu und erhitzt zum Kochen. Der Niederschlag enthält sämmtliche Phosphorsäure als Eisenphosphat (neben dem basischen Eisenacetat) und bei Gegenwart von Aluminium, auch dieses als basisches Aluminiumacetat. Zur Nachweisung des Aluminiums verfährt man wie oben angegeben.

Bei Gegenwart von oxalsauren Erden können dieselben ebenfalls in den Eisenphosphat-Niederschlag übergehen. Hat die Vorprobe auf Oxalsäure (S. 95) ein positives Resultat ergeben, so befreit man den Eisenniederschlag durch längeres Kochen mit Natriumcarbonat von Oxalsäure, filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure,

---

Salpeter ein und schmilzt den Rückstand (grüne Schmelze von Kaliummanganat).

Das Mangan kann in der zu untersuchenden Substanz als Oxydul, Oxyd, Oxyduloxyd, Superoxyd, Mangansäure oder Uebermangansäure vorhanden sein. Durch das Verhalten der Lösung gegen Alkalien (siehe S. 23) können die beiden ersten Oxydationsstufen von einander unterschieden werden.

Ist die ursprüngliche Substanz in Wasser unlöslich, und entwickelt dieselbe beim Erwärmen mit Salzsäure Chlorgas, so war Manganoxyd, Manganoxyduloxyd oder Superoxyd vorhanden. (Qualitativ lassen sich diese Oxyde nicht näher neben einander bestimmen.)

Mangansäure wird in Verbindung mit Alkalien durch verdünnte Säuren zerlegt, und es geht die grüne Farbe der Lösung in Roth über.

$$3H_2MnO_4 = H_2MnO_3 + 2HMnO_4 + H_2O.$$

Uebermangansäure kann durch ihr Verhalten gegen Reductionsmittel, z. B. schwefelige Säure, erkannt werden, welche die rothe Lösung derselben sofort entfärben.

$$2KMnO_4 + 5H_2SO_3 = 2MnSO_4 + 2KHSO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O.$$

fällt das Eisen (Aluminium) mit Ammoniak und prüft das Filtrat nach S. 99 auf alkalische Erden.

Die vom Eisen-Aluminiumacetat-Niederschlage abfiltrirte, freie Essigsäure enthaltende Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff versetzt. Der weisse Niederschlag von Schwefelzink wird abfiltrirt und das Filtrat zur Prüfung auf Mangan mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Der Niederschlag von Schwefelmangan kann durch Schmelzen mit Soda und Salpeter näher geprüft werden.

Zink.

Mangan.

Alkalische Erden.

Die von dem Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an, kocht, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, filtrirt den Schwefel ab, macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch und fällt die alkalischen Erden in der Siedhitze durch Zusatz von Ammoniumcarbonat. Zur Prüfung dieses Niederschlages auf Baryum, Strontium und Calcium verfährt man, wie S. 99 angegeben.

Magnesium.

Zur Prüfung auf Magnesium versetzt man die von den alkalischen Erden abfiltrirte Flüssigkeit mit Phosphorsalz oder Natriumphosphat (S. 100).

Zweite Methode bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Man versetzt die salzsaure Auflösung des Rückstandes (siehe S. 94) mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol, filtrirt die Sulfate ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus und kocht dieselben längere Zeit mit einer concentrirten Auflösung von Natriumcarbonat. Der Rückstand enthält die Erden als Carbonate. Man filtrirt die Erdcarbonate ab, wäscht den Niederschlag aus und löst ihn in verdünnter Essigsäure. Diese Lösung wird alsdann, wie S. 99 angegeben, untersucht.

Die von den Sulfaten der alkalischen Erden abfiltrirte Flüssigkeit ist auf Eisen, Aluminium, Zink, Mangan und Magnesium zu untersuchen. Dieselbe enthält ebenfalls alle Phosphorsäure und Oxalsäure. Der Alkohol wird durch Kochen der Flüssigkeit verjagt und Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt. Der Niederschlag kann Eisen, Aluminium, Magnesium (an Phosphorsäure gebunden), das Filtrat,

Mangan und Zink enthalten. Der Niederschlag wird mit Barytwasser (siehe S. 96 Anm. 1) gekocht und der Rückstand abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält die Thonerde, welche durch Kochen mit Chlorammonium gefällt werden kann. Aluminium.

Der in Barytwasser unlösliche Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, Ammoniak hinzugefügt, das etwa gefällte Eisenoxyd abfiltrirt und im Filtrate die Magnesia durch Phosphorsalz (als weisses Ammonium-Magnesiumphosphat) gefällt. Eisen. Magnesium.

Das Mangan oder Zink enthaltende Filtrat kann, wie oben angegeben, untersucht werden.

Gruppe III.

Niederschlag durch Ammoniumcarbonat.

Die vom Schwefelammonium-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, entfernt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, filtrirt, fügt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und *Ammoniumcarbonat* im Ueberschuss hinzu und erhitzt zum Sieden.

Der Niederschlag kann Baryum-, Strontium- und Calciumcarbonat enthalten. Baryum. Strontium, Calcium.

Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und in wenig verdünnter Essigsäure gelöst. Zu der mit Wasser verdünnten Auflösung fügt man tropfenweise Kaliumchromat hinzu. Entsteht ein gelber Niederschlag (Baryumchromat), so ist die Gegenwart von Baryum erwiesen. Zur Prüfung auf Strontium versetzt man das Filtrat, nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, mit wenig verdünnter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Strontium entsteht ein weisser Niederschlag von Strontiumsulfat [1]). Das Calcium lässt sich in der vom Strontiumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit, nach vorherigem Neutrali- Baryum. Strontium. Calcium.

[1]) Zur Nachweisung geringer Mengen von Strontium muss man die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen.

siren mit Ammoniak, durch Zusatz von Ammoniumoxalat nachweisen, welches weisses Calciumoxalat ausscheidet, unlöslich in Essigsäure (S. 35).

Zweite Methode.

Zur Nachweisung von Baryum, Strontium und Calcium kann man auch folgendermassen verfahren. Man löst die durch Ammoniumcarbonat gefällten Carbonate in Chlorwasserstoffsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol. Bei Gegenwart

Baryum.

von Baryum bleibt Chlorbaryum ungelöst zurück, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol noch näher geprüft werden kann (S. 32). Die alkoholische Auflösung enthält Chlorstrontium und Chlorcalcium. Man verdampft dieselbe zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit concentrirter Salpetersäure (zur Ueberführung der Chloride in Nitrate) und verdampft wiederum. Extrahirt man diesen

Strontium.

Rückstand mit absolutem Alkohol, so bleibt Strontiumnitrat ungelöst zurück, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol am Platindraht in der Flamme oder

Calcium.

spectralanalytisch näher geprüft werden kann. Calcium lässt sich in der filtrirten Flüssigkeit, nach dem Verjagen des Alkohols und Auflösen des Rückstandes in Wasser, mit Ammoniumoxalat nachweisen.

Gruppe IV.

Magnesium.

Man versetzt einen Theil der von den Erdcarbonaten abfiltrirten Flüssigkeit mit Phosphorsalz (Natrium-Ammoniumphosphat).

Bei Gegenwart von Magnesium entsteht hierdurch (bei verdünnten Auflösungen erst nach einigem Stehen) ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat.

Gruppe V.

Nachweisung der Alkalien bei Gegenwart von Magnesium und Schwefelsäure.

Bei Gegenwart von Magnesium muss dasselbe, um die Nachweisung der Alkalien zu ermöglichen, vorher abgeschieden werden[1]. Enthält die Lösung gleichzeitig Schwefelsäure[2], so verdampft man den Rest der von den Erdcarbonaten (nicht mit Phosphorsalz versetzten) abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne und verjagt die vorhandenen Ammoniumsalze durch schwaches Glühen. Den Rückstand löst man in Wasser, fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaction hinzu und kocht. Der Niederschlag, welcher neben Magnesiumhydroxyd noch Baryumsulfat enthält, wird abfiltrirt, das Filtrat zur Fällung des überschüssig zugefügten Baryts mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt und zum Kochen erhitzt. Das Baryumcarbonat wird abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Verjagung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Dieser Rückstand enthält die Alkalien als Carbonate, welche man durch Versetzen mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen in Chlorverbindungen überführt.

---

[1] Zur Abscheidung des Magnesiums kann auch das folgende, von mir zur quantitativen Trennung des Magnesiums von den Alkalien vorgeschlagene Verfahren (auch bei Gegenwart von Schwefelsäure anwendbar) benutzt werden. Man entfernt zunächst die vorhandenen Ammoniumsalze durch schwaches Glühen des durch Eindampfen erhaltenen Rückstandes, löst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und entfernt die freie Säure durch Eindampfen im Wasserbade bis zur Trockne. Die wässerige Lösung des Rückstandes verdünnt man auf etwa 25 ccm, fügt ein gleiches Volumen Ammoniumoxalat hinzu, erhitzt zum Kochen und übersättigt mit concentrirter Essigsäure. Hierdurch wird sämmtliches Magnesium als krystallinisches Magnesiumoxalat gefällt (S. 38). Ist die Menge des Magnesiums gering, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. In allen Fällen lässt man die Flüssigkeit mehrere Stunden in der Wärme stehen, giesst dann die klare Lösung durch ein Filter, dampft ein, glüht und prüft den Rückstand auf Alkalien.

[2] Zur Prüfung auf Schwefelsäure versetzt man eine kleine Menge der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Flüssigkeit mit Chlorbaryum, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht.

Nachweisung der Alkalien bei Gegenwart von Magnesium und Abwesenheit der Schwefelsäure.

Enthält die von den Erdcarbonaten abfiltrirte Flüssigkeit keine Schwefelsäure, so kann man zur Abscheidung von Magnesium folgendes Verfahren anwenden: Man verdampft die von den Erdcarbonaten abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne und verjagt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen. Zu dem Rückstand fügt man etwa die vierfache Menge an Oxalsäure oder Ammoniumoxalat und glüht wieder. Hierdurch bildet sich Magnesiumoxalat, welches durch Glühen in Magnesiumcarbonat und alsdann in Magnesiumoxyd übergeht, während die Alkalien als Carbonate vorhanden sind. Man löst letztere in Wasser, filtrirt das unlösliche Magnesiumoxyd ab und verdampft das Filtrat, auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, zur Trockne. Der Rückstand enthält die Chloralkalien.

Nachweisung der Alkalien bei Abwesenheit von Magnesium.

War überhaupt kein Magnesium vorhanden, so dampft man die von den Erdcarbonaten abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, glüht schwach, löst den Rückstand auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure in Wasser und erhält durch Abdampfen ebenfalls Chloralkalien.

Den auf die eine oder andere Art erhaltenen Rückstand prüft man zunächst am Platindraht vor dem Löthrohre oder in der nicht leuchtenden Gasflamme. Bei Gegenwart von Kalium (Rubidium- oder Cäsiumoxyd) wird die Flamme violett, von Lithium carminroth, von Natrium intensiv gelb gefärbt.

Kalium neben Natrium.

Enthält der Rückstand ein Gemenge von Alkalien, so wird, selbst wenn nur wenig Natrium vorhanden ist, die Flammenfärbung, welche Kalium und Lithium hervorbringen, durch die gelbe Färbung von Natrium verdeckt. Um in diesem Falle Kalium neben Natrium nachzuweisen, löst man die Chloralkalien in wenig Wasser, fällt das Kalium durch Zusatz von Platinchlorid und Alkohol, filtrirt den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat und glüht den Rückstand im Porzellantiegel. Bei Gegenwart von Natrium hinterlässt die wässerige, filtrirte Lösung des Rückstandes beim Verdunsten auf einem Uhrglase kleine Würfel von Chlornatrium. Ist neben Natrium nur Kalium vorhanden, so lässt sich dieses

direct mit Hülfe von Kobaltglas oder Indigolösung (S. 40) oder auch spectralanalytisch nachweisen.

Lithium.

Um Lithium neben Natrium oder Kalium nachzuweisen, behandelt man den Rückstand der Chloralkalien mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, wodurch nur Chlorlithium in Auflösung geht, verdampft die Lösung und prüft den Rückstand entweder am Platindraht in der nicht leuchtenden Gasflamme (carminrothe Färbung), oder spectralanalytisch.

Cäsium und Rubidium.

Um Cäsium und Rubidium neben Kalium, Natrium oder Lithium zu erkennen, extrahirt man die Chlorverbindungen, unter Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure, mit starkem Alkohol, wobei der grösste Theil des Chlorkaliums und Chlornatriums ungelöst zurückbleiben. Die alkoholischen Auszüge werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag enthält Kalium-, Cäsium-, Rubidiumplatinchlorid. Die Trennung dieser Verbindungen beruht auf der Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Wasser. Man kocht den Niederschlag wiederholt mit kleinen Quantitäten Wasser aus und prüft den Rückstand auf Cäsium und Rubidium im Spectralapparat.

Ammoniak.

Zur Prüfung auf Ammoniak übergiesst man die ursprüngliche Substanz in einem Reagircylinder mit Natronlauge und erwärmt schwach. Das hierdurch frei werdende Ammoniak gibt sich sowohl durch den charakteristischen Geruch, als auch durch die weissen Nebel zu erkennen, welche es beim Annähern eines mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstabes erzeugt [1]. (S. 56.)

---

[1]) Zur Nachweisung geringer Spuren von Ammoniak (so z. B. zur Nachweisung von Ammoniumverbindungen im Trinkwasser) bedient man sich einer Auflösung von Kaliumquecksilberjodid (Nessler's Reagens). Diese wird bereitet, indem man 2 g Jodkalium in 5 ccm Wasser löst und unter Erwärmen soviel Quecksilberjodid hinzufügt, bis ein Theil desselben ungelöst zurückbleibt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 20 ccm Wasser, filtrirt und fügt zu je 20 ccm des Filtrats 30 ccm concentrirte Kalilauge. Diese alkalische Lösung erzeugt in einer Ammoniak oder Ammoniumsalz enthaltenden Flüssigkeit einen rothbraunen Niederschlag von Jodtetramerkurammonium ($NHg_4J + 2H_2O$), oder, bei höchst geringen Mengen von Ammoniak, eine gelbe Färbung.

Qualitative Trennung der selten vorkommenden Körper.

Wie Seite 83 u. 86 angeführt, können durch Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Schwefelammonium ausser Antimon, Arsen, Zinn, Platin, Gold noch

Molybdän,
Iridium,
Selen,
Tellur,
Wolfram, Vanadin, } (siehe Anmerkung S. 83)

in Auflösung gehen resp. durch Versetzen der Schwefelammoniumlösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt werden.

Zur Nachweisung des Iridiums löst man das Schwefeliridium in Königswasser, dampft ab und fällt dasselbe auf Zusatz von Alkohol als braunrothes Ammonium-Iridiumchlorid, welches nach dem Glühen metallisches Iridium hinterlässt. Ist neben Iridium noch Platin vorhanden, so wird dieses ebenfalls durch Chlorammonium als Ammonium-Platinchlorid gefällt. Man filtrirt die beiden Doppelsalze ab und glüht. Es resultirt metallisches Platin und Iridium. Werden die Metalle mit verdünntem Königswasser behandelt, so geht Platin in Auflösung, Iridium bleibt ungelöst zurück [1]).

Zur Nachweisung des Molybdäns erhitzt man vorerst einen kleinen Theil der Schwefelverbindung vor dem Löthrohr auf der Kohle, wobei ein gelber, krystallinischer Beschlag entsteht, welcher beim Erkalten weiss erscheint. Den Rest des Schwefelmolybdäns kann man in Salpetersäure lösen und diese Lösung auf Molybdän prüfen [2]). Schwefeltellur geht

---

[1]) Zur Trennung von Platin und Gold von Arsen, Antimon und Zinn empfiehlt L. de Koninck den Niederschlag der Schwefelmetalle in einem Strom von Salzsäuregas zu erhitzen; Antimon und Zinn verflüchtigen und condensiren sich in der Vorlage als Chlorüre, Arsen geht (mit Schwefel gemengt) als Sulfür unverändert über, während Gold und Platin zurückbleiben. Das Schwefelarsen kann demnach durch Filtration der Lösung, welche Antimon und Zinn enthält, getrennt werden.

[2]) Man dampft die salpetersaure Lösung ab, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure, fügt Sulfocyankalium (Rhodankalium) und ein

beim Behandeln mit Salpetersäure in tellurige Säure über, welche sich beim Kochen der Flüssigkeit krystallinisch ausscheidet. Durch Erhitzen in der Reductionsflamme des Löthrohrs auf Kohle erhält man metallisches Tellur, welches sich, ähnlich dem Antimon, wieder oxydirt und die Kohle weiss (tellurige Säure) beschlägt. Tellur kann auch noch daran erkannt werden, dass die wässerige Auflösung einer Schmelze von telluriger Säure mit Cyankalium eine weinrothe Farbe von Tellurcyankalium besitzt.

Zur Erkennung des Selens lässt sich vorerst das Verhalten desselben vor dem Löthrohr auf der Kohle benutzen. Selenverbindungen entwickeln, in der Reductionsflamme erhitzt, den Geruch nach faulem Rettig. Behandelt man das Schwefelselen mit Salpetersäure, so entsteht eine Lösung von seleniger Säure. Wird die Salpetersäure durch Abdampfen entfernt und schwefelige Säure hinzugefügt, so fällt das Selen als hellrothes Pulver aus, welches durch Erwärmen der Flüssigkeit grau wird.

Die Trennung des Selens von Tellur beruht auf dem verschiedenen Verhalten derselben gegen Cyankalium. Durch Schmelzen beider Verbindungen mit Cyankalium erhält man nach dem Auslaugen mit Wasser eine Lösung von Tellur-Selencyankalium. Beim Durchleiten von Luft durch die Lösung wird das Tellur gefällt, und man kann im Filtrate das Selen durch längeres Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausscheiden.

Zur Nachweisung des Wolframs[1]) führt man das

Stückchen Zink hinzu. Die Molybdänsäure wird reducirt, und es bilden sich Molybdän-Rhodanidverbindungen, welche die Flüssigkeit carminroth färben. Schüttelt man hierauf mit Aether, so gehen diese Verbindungen in letzteren über, und es entsteht eine orangeroth gefärbte Aetherschicht, welche an der Luft carminroth wird. Oder man erhitzt den Rückstand der salpetersauren Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt wenige Tropfen Alkohol hinzu. (Lasurblaue Färbung nach dem Erkalten; siehe S. 7.)

[1]) Wie bereits mehrfach angedeutet, werden Wolfram und Vanadin nicht direkt durch Schwefelwasserstoff gefällt, und es ist nur dann bei der Untersuchung der Schwefelammoniumlösung auf diese Körper Rück-

Schwefelwolfram durch Erhitzen mit Salpetersäure in Wolframsäure über, welche durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in Natriumwolframat übergeht. Wird die Lösung dieses Salzes in Wasser mit Zinnchlorür versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen blau wird. Wenn nur wenig Material zur Verfügung steht, so prüft man die Wolframsäure gegen die Phosphorsalzperle (Oxydationsflamme klar, Reductionsflamme blau, auf Zusatz von Eisen blutroth).

Wenn es sich um Nachweis von Wolfram neben Zinn handelt, so mengt man das Gemisch beider Säuren mit dem doppelten Gewicht an Zinkstaub und glüht im bedeckten Porzellantiegel etwa eine Viertelstunde lang. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure so lange erwärmt, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr sichtbar ist und alsdann nach und nach Kaliumchlorat eingetragen. Das Wolframoxyd oxydirt sich hierdurch zu Wolframsäure, welche als gelber Niederschlag ausgeschieden wird. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt nach 24 Stunden ab und wäscht die Wolframsäure mit verdünnter Salpetersäure aus. Nach Entfernung der Salpetersäure im Filtrate durch Eindampfen kann das Zinn in der salzsauren Lösung des Rückstandes nachgewiesen werden [1]).

Um Wolfram und Molybdän zu trennen, kann man die betreffenden Schwefelmetalle mit Salpetersäure erhitzen, wobei Wolframsäure zurückbleibt und Molybdänsäure in Auflösung geht.

Behufs Erkennung des Vanadins erhitzt man das Schwefelvanadin mit Salpetersäure und verdampft. Der Rückstand

---

sicht zu nehmen, wenn man eine Substanz direkt mit Schwefelammonium digerirt, oder, was häufig geschieht, dieselbe durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel aufgeschlossen hat. Ist dieses nicht geschehen, so findet man das Wolfram und Vanadin in der vom Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit (Seite 83, Anmerk. 1), aus welcher diese Körper durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure abgeschieden werden können.

[1]) Donath und Müllner. Oest. Zeit. f. Berg- u. Hüttenwesen 85. 614.

enthält Vanadinsäure. Phosphorsalz löst dieselbe in der Oxydationsflamme zu einem klaren Glase auf, welches, in der Reductionsflamme erhitzt, schön grün wird.

Löst man die Vanadinsäure in Ammoniak und fügt festes Chlorammonium hinzu, so scheidet sich Ammoniumvanadat aus. Dieses Verhalten des Vanadins lässt sich zur Trennung der Vanadinsäure von der Wolframsäure benutzen. Man filtrirt das Ammoniumvanadat ab und scheidet im Filtrate die Wolframsäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure aus.

Der in Schwefelammonium unlösliche Rückstand des Schwefelwasserstoffniederschlages kann, ausser den in dem systematischen Gang berücksichtigten Metallen, noch die Schwefelverbindungen von

Palladium,
Rhodium,
Ruthenium und
Osmium

enthalten.

Zur Trennung dieser Metalle werden die Schwefelverbindungen mit einem Gemenge von Kalihydrat und Kaliumchlorat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. In Auflösung geht Kaliumosmiat und Kaliumruthenat. Neutralisirt man diese genau mit Salpetersäure, so scheidet sich Ruthenoxyd als schwarzer Niederschlag aus. Das Filtrat wird mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und destillirt, wobei Osmiumsäure übergeht.

Den in Wasser unlöslichen Rückstand der Schmelze glüht man im Wasserstoffstrom, wobei Rhodium und Palladium reducirt werden. Durch Erwärmen mit Königswasser geht Palladium in Auflösung.

Das durch Salpetersäure gefällte Ruthenoxyd wird zur weiteren Prüfung in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wodurch eine orangegelb gefärbte Lösung entsteht. Leitet man in diese Auflösung Schwefelwasserstoff, bis dieselbe schwarz gefärbt ist und filtrirt, so ist das Filtrat schön blau gefärbt. Versetzt man ferner die Auflösung des Ruthenoxyds mit Kaliumnitrit, so bildet sich ein lösliches Doppelsalz. Diese Flüssigkeit wird,

nachdem sie mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt wurde, auf Zusatz von Schwefelammonium carmoisinroth gefärbt. Fügt man einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzu, so entsteht der Niederschlag von Schwefelruthen.

Die Osmiumsäure charakterisirt sich besonders durch ihren (chlorähnlichen) Geruch, welchen sie beim Erhitzen mit Salpetersäure erzeugt. Durch Wasserstoffgas wird die Osmiumsäure zu metallischem Osmium reducirt, welches beim Erhitzen denselben Geruch verbreitet. Versetzt man die Lösung der Osmiumsäure mit Natriumsulfit, so wird die Flüssigkeit zuerst blauviolett gefärbt; bei weiterer Einwirkung scheidet sich schwarzblaues Osmiumoxydulsulfit aus.

Das durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltene Rhodium lässt sich durch wiederholtes Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat als Rhodium-Sesquioxyd in Lösung bringen. Kocht man diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Rhodiumsesquichlorid, und die Flüssigkeit ist rosenroth gefärbt. Fügt man zu der Lösung Kalilauge, so bleibt dieselbe zuerst unverändert, wird alsdann gelb, und zuletzt scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von Kali schwarz wird.

Palladium lässt sich in seiner Auflösung vorzugsweise durch sein Verhalten gegen Jodkalium, welches selbst aus verdünnten Lösungen schwarzes Palladiumjodür fällt, erkennen. Ammoniak erzeugt in der Auflösung von Palladiumchlorür fleischrothes Palladiumchlorür-Ammoniak. Fügt man einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so löst sich der Niederschlag zunächst zu einer braunen Flüssigkeit auf, welche durch erneuten Zusatz von Ammoniak farblos wird.

Durch *Ammoniak* und *Schwefelammonium* werden, ausser den S. 92 berücksichtigten Metallen, noch

Thallium, Indium, } als *Schwefelmetalle*,

Beryllium, Thorium, Erbium, } als *Hydroxyde*,

Yttrium,
Cer,
Lanthan,
Didym,
Zirkon,
Titan,
Tantal,
Niob,

} als *Hydroxyde*,

gefällt.

Zur Trennung derselben kann man folgendes Verfahren einschlagen.

Der Niederschlag wird getrocknet, bei Luftzutritt schwach geglüht, mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen und die Schmelze wiederholt mit kaltem Wasser ausgelaugt. Der unlösliche Rückstand enthält Niob- und Tantalsäure, ferner, bei Gegenwart von Eisen oder Chrom, einen Theil dieser Körper als Oxyde.

Man schmilzt denselben mit Natriumhydroxyd und Kaliumchlorat und laugt mit verdünnter Natronlauge aus. In Auflösung geht, bei Gegenwart von Chrom, Kaliumchromat. Die Natronlauge wird durch Auswaschen entfernt, und das Natriumniobat kann durch mehrfaches Extrahiren mit verdünnter Auflösung von Natriumcarbonat von dem Natriumtantalat getrennt werden, worin letzteres schwer löslich ist.

Der in Wasser lösliche Theil der Schmelze wird, wenn Eisenoxyd vorhanden, zur Reduction derselben mit Schwefelwasserstoff behandelt. Leitet man nun in die stark verdünnte Lösung Kohlensäure und kocht, so wird die Titansäure ausgeschieden. Dieselbe kann sowohl in der Phosphorsalzperle (S. 76), als auch besonders auf ihr Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd geprüft werden, welches dieselbe citronengelb färbt. Löst man die Titansäure in Chlorwasserstoffsäure, so wird die Lösung auf Zusatz des genannten Reagens', je nach der Menge hellgelb bis orangeroth gefärbt [1]).

[1]) Das Verhalten des Titans gegen Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart von Kalilauge, lässt sich zur direkten Nachweisung des Titans bei

Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Zusatz von Salpetersäure eingedampft und mit Ammoniak gefällt.

In Auflösung bleiben etwa vorhandenes Kobalt, Nickel, Mangan und Zink[1]; der Rückstand kann Indium, Eisen, Chrom, Uran sowie die Erden enthalten. Derselbe wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zu der Lösung reine concentrirte Kalilauge zugefügt. In Lösung gehen Chrom, Aluminium, Beryllium, während der Niederschlag Eisen, Indium, Uran und die in Kali unlöslichen Erden enthält. Die alkalische Lösung wird zur Fällung des Chromoxyds und der Beryllerde gekocht und der entstandene Niederschlag mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, säuert mit Salpetersäure an und fällt mit Ammoniak, so wird sämmtliche Beryllerde ausgeschieden.

Zur näheren Charakterisirung des Berylliums löst man den erhaltenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, fügt Citronensäure (um die Ausscheidung von Thonerde mit dem Berylliumsalz zu verhindern) und dann Ammoniumphosphat im Ueberschuss hinzu. Den entstandenen Niederschlag löst man wiederum in Chlorwasserstoffsäure, setzt nach und nach Ammoniak bis zur neutralen Reaction hinzu, und erhitzt zum Kochen.

Gegenwart von Eisen u. s. w. benutzen. Versetzt man nämlich eine Titanlösung mit einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd und fügt nach und nach Kalilauge hinzu, so löst sich der Titanniederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Bei Gegenwart von Eisen (Mangan etc.) wird durch Kalilauge ein Niederschlag von Hydroxyd hervorgerufen, welcher durch Filtration von der alkalischen Titanlösung zu trennen ist. Man säuert das Filtrat mit Salzsäure an, dampft in einer Porzellanschale im Wasserbade ein, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und prüft die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Bei nicht zu kleinen Mengen von Titan entsteht die charakteristische Färbung schon beim Ansäuern der vom Eisenniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, so dass Eindampfen nicht erforderlich ist.

Diese Methode gestattet auch eine quantitative Trennung des Titans von Eisen (A. Classen. Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft **21.** 370).

[1]) Zur vollständigen Trennung ist es nothwendig, den Ammoniakniederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und wiederum mit Ammoniak zu fällen.

Hierdurch geht der schleimige und voluminöse Niederschlag von Berylliumphosphat in Ammonium-Berylliumphosphat über, welches schön krystallinisch ist und sich rasch absetzt.

Der Niederschlag von Eisen, Indium und Uran wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und Baryumcarbonat hinzugefügt. Nach 6stündigem Stehen filtrirt man ab und untersucht den Niederschlag auf Indium mit dem Spectralapparat. (Siehe die Spectraltafel.) Das Filtrat wird zur Entfernung des überschüssig zugefügten Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt. Man neutralisirt mit Kalilauge, fügt festes Kaliumsulfat hinzu und lässt 12 Stunden stehen. Der etwa entstandene Niederschlag, welcher mit einer Lösung von Kaliumsulfat ausgewaschen wird, enthält Zirkon-Kaliumsulfat [1]), ferner Cer, Lanthan, Didym. Man behandelt den Niederschlag mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei Cer, Lanthan, Didym in Auflösung gehen und Zirkonerde zurückbleibt. Erstere Verbindungen werden aus der Lösung in Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniak gefällt [2]). Die vom Kaliumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit enthält Yttererde, Erbinerde und den Rest von Beryllerde. Man fällt mit Ammoniak und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Oxalsäure, worin sich die Beryllerde auflöst, während die Oxalate der Erbinerde und Yttererde zurückbleiben [3]).

---

[1]) Bailey (Ann. Chem. Pharm. **232.** 352) hat gefunden, dass das Zirkon aus schwefelsaurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd quantitativ als Zr_2O_5 ausgeschieden wird und dieses Verhalten zur Trennung des Zirkons vielfach Anwendung finden kann.

[2]) Zur Trennung der Ceroxyde neutralisirt man die Lösung mit Natriumcarbonat, fügt Natriumacetat und einen Ueberschuss von Natriumhypochlorit hinzu und kocht. Das Cer fällt als Cersuperoxyd; Lanthan und Didym bleiben in Lösung. Man fällt letztere mit Ammoniumoxalat, führt die Oxalate durch Glühen in Oxyde über und behandelt mit verdünnter Salpetersäure. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser geht Lanthan in Auflösung.

[3]) Die Oxalate werden geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, eingedampft und so stark erhitzt, bis salpetrige Säure auftritt.

Auf Thallium und Indium prüft man den ursprünglich durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag spectralanalytisch. (Siehe die Spectraltafel.) Man kann auch denselben in Chlorwasserstoffsäure auflösen, das etwa noch vorhandene Eisenoxyd durch schwefelige Säure reduciren, und das Thallium, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, durch Jodkalium als (hellgelbes) Thalliumjodür fällen, welches spectralanalytisch zu prüfen ist [1]).

Unter Kochen setzt man soviel Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit klar erscheint und lässt erkalten, wobei sich Krystalle von zweifach basisch salpetersaurer Erbinerde ausscheiden. Man trennt die Mutterlauge durch Decantation und behandelt diese auf gleiche Art. Durch mehrfaches Umkrystallisiren der erhaltenen Erbinerdekrystalle kann man schliesslich reines Salz erhalten. (Bunsen.)

[1]) Zur Trennung des Thalliums von Blei versetzt man die Lösung mit Natriumthiosulfat im Ueberschuss, so dass das entstandene Bleithiosulfat wiederum gelöst wird, und fügt Jodkalium hinzu. Bei Gegenwart von Thallium entsteht ein gelber Niederschlag von Thalliumjodid. Unter den erwähnten Umständen wird kein Blei gefällt. (A. Werner).

Untersuchung auf Säuren[1]).

Wie die Oxyde lassen sich auch die Säuren durch ihr Verhalten gegen gewisse Gruppenreagentien, nämlich Chlorbaryum, Bleiacetat, Silbernitrat etc. in verschiedene Gruppen bringen, ohne dass es indess möglich ist, die zu den einzelnen Gruppen gehörenden Säuren, nach Art der Oxyde, von einander zu trennen. Die Untersuchung auf Säuren wird im Allgemeinen wesentlich erleichtert, wenn man vorher das Verhalten der trockenen Substanz gegen Schwefelsäure prüft, wodurch das Vorhandensein vieler Säuren leicht constatirt werden kann.

Ist die Untersuchung auf Oxyde der auf Säuren vorausgegangen, so gibt erstere schon Anhaltspunkte, welche Säuren überhaupt vorhanden sein können, indem man nur auf solche Rücksicht zu nehmen hat, welche mit den gefundenen Oxyden Verbindungen eingehen, die in den angewandten Lösungsmitteln löslich sind.

In den meisten Fällen kann man die Lösung der ursprünglichen Substanz zur Untersuchung auf Säuren anwenden, obwohl unter Umständen die Anwesenheit gewisser Metalloxyde die Nachweisung der Säuren erschweren oder unmöglich machen kann. Man ist alsdann genöthigt, diese Metalle durch Fällung der Lösung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium etc. vorher zu entfernen.

Ist die auf Säuren zu untersuchende Substanz in Wasser

---

[1]) Den Nachweis organischer Säuren siehe weiter unten.

unlöslich, so schmilzt man das feine Pulver mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von Kalium-Natriumcarbonat, kocht die Schmelze mit Wasser aus und untersucht das Filtrat, nach vorherigem Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Essigsäure (siehe auch S. 80). Einzelne Verbindungen (so z. B. die Erdsulfate, Ferrocyanverbindungen, Oxalate) lassen sich durch blosses Kochen mit Natriumcarbonatlösung zersetzen. Letzteres Verfahren wird vorzugsweise zur Untersuchung auf nicht flüchtige, organische Säuren angewandt. Zur Zersetzung nicht löslicher, flüchtige organische Säuren enthaltender, Verbindungen lassen sich kaustische Alkalien anwenden. Bewirken diese gleichzeitig eine Fällung, so wird das Filtrat zur Prüfung auf Säuren benutzt.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure [1]).

Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein gefärbtes Gas:

Salpetrige Säure.
Bromwasserstoffsäure.
Bromsäure.
Jodwasserstoffsäure.
Chlorsäure.
Unterchlorige Säure.

Das auftretende Gas ist farblos:

Schwefelige Säure.
Thioschwefelsäure.
Schwefelwasserstoff.
Salpetersäure.
Chlorwasserstoffsäure.
Fluorwasserstoff.
Kieselfluorwasserstoff.
Kohlensäure.

Es entsteht keine Entwickelung von Dampf:

Schwefelsäure.
Phosphorsäure.

---

[1]) Zur Vorprüfung auf Kohlensäure, schwefelige Säure und Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure), Blausäure, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff empfiehlt es sich, einen Theil der trockenen Substanz mit verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen und zu erwärmen.

Arsensäure.
Arsenige Säure.
Kieselsäure.
Borsäure.
Molybdänsäure.
Wolframsäure.
Titansäure.
Selensäure.

Verhalten gegen Chlorbaryum.

Aus der mit Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure versetzten Lösung werden gefällt:

Schwefelsäure, weiss.
Selensäure, desgl.
Kieselfluorwasserstoffsäure, desgl.

Verhalten gegen Chlorcalcium.

Aus neutraler Lösung werden gefällt:

Phosphorsäure, weiss.
Borsäure, desgl.
Arsensäure, desgl.
Schwefelige Säure, desgl.
Kohlensäure, desgl.

Aus neutraler oder essigsaurer Lösung werden gefällt:

Schwefelsäure, weiss.
Fluorwasserstoffsäure, desgl.

Verhalten gegen Silbernitrat.

Aus neutraler Lösung werden gefällt:

Phosphorsäure, gelb.
Pyro-Phosphorsäure, weiss.
Borsäure, weiss.
Chromsäure, rothbraun.
Arsenige Säure, gelb.
Arsensäure, rothbraun.
Schwefelige Säure, weiss.
Unterschwefelige Säure, weiss, allmälich schwarz werdend.
Kohlensäure, weiss.

Aus saurer Lösung werden gefällt:

Chlorwasserstoffsäure, weiss.

Bromwasserstoffsäure, gelblichweiss.
Jodwasserstoffsäure, blassgelb.
Jodsäure, weiss.
Schwefelwasserstoff, schwarz.

Weder durch Chlorbaryum, noch durch Chlorcalcium oder Silbernitrat werden gefällt:

Salpetersäure.
Salpetrige Säure.
Chlorsäure.
Unterchlorige Säure.

Specielle Reactionen der einzelnen Säuren.

Schwefelsäure unterscheidet sich von allen [1]) andern Säuren durch die Unlöslichkeit des Baryumsalzes in Chlorwasserstoffsäure. Entsteht also in chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Chlorbaryum ein weisser Niederschlag, so ist die Gegenwart der Schwefelsäure erwiesen [2]).

Schwefelige Säure erkennt man an dem charakteristischen Geruche, den die Salze beim Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure entwickeln.

Kocht man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung eines Sulfits oder wässerige schwefelige Säure mit *Zinnchlorür*, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches nach und nach gelbes Zinnsulfid abscheidet [3]).

Auf Zusatz von *Zink* und *Chlorwasserstoffsäure* entwickeln schwefelige Säure und Sulfite ebenfalls Schwefelwasserstoffgas [4]), welches Bleipapier oder mit Silbernitrat getränktes Papier braun bis schwarz färbt.

---

[1]) Blos die Selensäure gibt ebenfalls mit Chlorbaryum einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Das Baryumselenat unterscheidet sich von dem Baryumsulfat dadurch, dass es beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Chlor entwickelt und schwefelige Säure aus dieser Flüssigkeit rothes Selen ausscheidet.

[2]) Enthält die Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, so wird auf Zusatz von Chlorbaryum dieses als pulveriger Niederschlag ausgeschieden, welches indess mit dem Baryumsulfat nicht verwechselt werden kann. Auf Zusatz von Wasser verschwindet dieser Niederschlag gänzlich.

[3]) $3SnCl_2 + SO_2 + 6HCl = H_2S + 3SnCl_4 + 2H_2O$.

[4]) $SO_2 + 3Zn + 6HCl = H_2S + 3ZnCl_2 + 2H_2O$.

In neutraler Lösung eines Sulfits entsteht auf Zusatz von möglichst neutralem *Eisenchlorid* eine braunrothe Färbung, welche beim Kochen verschwindet.

Versetzt man die Auflösung eines Sulfits, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, mit *Schwefelwasserstoff*, so wird Schwefel ausgeschieden. Die Flüssigkeit enthält alsdann Pentathionsäure.

Der Niederschlag der schwefeligen Säure mit Silbernitrat wird erst beim Kochen geschwärzt, durch welches Verhalten sie sich von der unterschwefeligen Säure, Trithion-, Tetra- und Pentathionsäure unterscheidet.

Neutralisirt man die Lösung eines Sulfits mit Natriumhydrocarbonat und fügt dieselbe zu einer Auflösung von *Zinksulfat*, zu welcher man einige Tropfen *Nitroprussidnatrium* gesetzt hat, so entsteht eine rothe Färbung. (Unterschied von der unterschwefeligen Säure.)

Thioschwefelsäure (Unterschwefelige Säure)[1]) charakterisirt und unterscheidet sich von allen anderen Säuren des Schwefels durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure. Versetzt man die Auflösung eines Thiosulfats mit Chlorwasserstoffsäure, so zerfällt die unterschwefelige Säure in Schwefel, welcher sich ausscheidet, und schwefelige Säure, an ihrem Geruch erkennbar.

Der Niederschlag mit *Silbernitrat* wird schon in der Kälte allmälich zersetzt, wobei das Silberthiosulfat in Schwefelsilber übergeht.

Fügt man zu der Lösung eines Thiosulfats eine Auflösung von *Chromsäure* und kocht, so bildet sich ein brauner Niederschlag, oder (bei geringen Mengen) eine starkbraune Färbung. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Thioschwefelsäure insbesondere von der Pentathionsäure, deren Auflösung beim Kochen mit Chromsäure vollständig klar bleibt.

Fügt man zu der neutralen Lösung eines Thiosulfats eine

---

[1]) Die Polythionsäuren und die unterschwefelige Säure sind nur dann zu berücksichtigen, wenn der durch Silbernitrat entstandene Niederschlag entweder in der Kälte oder beim Erwärmen geschwärzt wird.

möglichst neutrale Lösung von *Eisenchlorid*, so entsteht eine violettrothe Färbung, welche rasch verschwindet.

Versetzt man die Auflösung eines Thiosulfats mit *Zink* oder besser *Aluminium* und *verdünnter Schwefelsäure*, so entweicht ein Gemisch von Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas, welch' letzteres durch sein Verhalten gegen Bleipapier erkannt werden kann. Ist die Menge von unterschwefeliger Säure äusserst gering, so ist es nothwendig, das Gasgemisch längere Zeit auf das Bleipapier einwirken zu lassen. Schwefelige Säure verhält sich ebenso.

Dithionsäure (Unterschwefelsäure) wird in ihrer Verbindung mit Baryum (Strontium, Calcium, oder Blei) durch Kochen mit *Chlorwasserstoffsäure* in Baryumsulfat (Strontiumsulfat etc.) zerlegt, unter Entwickelung von schwefeliger Säure.

Trithionsäure wird durch *Chlorwasserstoffsäure* in der Kälte nicht zersetzt, erst beim Kochen zerfällt dieselbe (auch ohne Zusatz von Säure) in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Schwefel. Das Silbersalz verhält sich wie das der unterschwefeligen Säure.

Tetrathionsäure verhält sich beim Kochen und gegen Silbernitrat wie die Trithionsäure. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt keine Fällung. (Unterschied von der Pentathionsäure.)

Pentathionsäure unterscheidet sich von der Trithion- und Tetrathionsäure dadurch, dass dieselbe aus ammoniakalischer Silbernitratlösung Schwefelsilber ausscheidet. Von allen anderen Säuren des Schwefels, mit Ausnahme der Schwefelsäure, kann sie noch dadurch unterschieden werden, dass sie durch verdünnte Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure nicht zersetzt wird.

Um schwefelige Säure und Thioschwefelsäure *neben löslichen Schwefelverbindungen* nachzuweisen, versetzt man die Lösung mit Zinksulfat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt vom Schwefelzink ab. Ein Theil des Filtrates wird mit Nitroprussidnatrium auf schwefelige Säure (siehe oben) geprüft, während man den anderen Theil zur Prüfung auf Thioschwefelsäure mit Chlorwasserstoffsäure oder Chromsäure versetzt.

Schwefelwasserstoff[1]) ist vorzüglich durch sein Verhalten gegen Bleiacetat, Silbernitrat und durch seinen Geruch zu erkennen. Die Schwefelmetalle werden grösstentheils durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas (welches Bleipapier bräunt) zersetzt. Die nicht durch diese Säuren zersetzbaren Sulfide lösen sich meist in Salpetersäure, unter Abscheidung von Schwefel. Mit Natriumcarbonat auf der Kohle geschmolzen geben die Schwefelverbindungen Hepar.

Zur Erkennung ganz geringer Mengen von Schwefelwasserstoff oder einer in Wasser löslichen Schwefelverbindung versetzt man die Flüssigkeit mit *Natronlauge* und fügt *Nitroprussidnatrium* hinzu, wodurch eine violettrothe Färbung entsteht, welche nach einiger Zeit verschwindet.

Phosphorsäure (dreibasische) wird aus salpetersaurer Lösung durch *Ammoniummolybdat* als gelbes Ammoniummolybdatphosphat gefällt, in Ammoniak löslich (S. 51).

In einer mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Lösung entsteht, bei Gegenwart von Chlorammonium, auf Zusatz von *Chlormagnesium (Magnesiumsulfat)* ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat[2]). (Siehe S. 51.)

Pyrophosphorsäure wird durch *Silbernitrat* weiss gefällt. Silberpyrophosphat ist in Salpetersäure und Ammoniak auflöslich.

Ammoniummolybdat bringt keine Fällung hervor. Kocht man die Lösung mit etwas Salpetersäure, so geht die Pyrophosphorsäure in die dreibasische über, welche durch Ammoniummolybdat und Silbernitrat gefällt wird. (Siehe oben.)

---

[1]) Enthält eine Substanz freien Schwefel, so kann man denselben mit Schwefelkohlenstoff extrahiren. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt der Schwefel (oktaedrisch) aus.

[2]) Da Arsensäure ebenfalls durch Chlormagnesium gefällt wird (S. 11), so kann man zur Untersuchung auf Phosphorsäure neben Arsensäure nur diejenige Flüssigkeit verwenden, aus welcher das Arsen vorher durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde.

Zur Nachweisung der Pyrophosphorsäure neben der gewöhnlichen Phosphorsäure versetzt man die Auflösung mit Ammoniumnitrat, Ammoniak und Magnesiumsulfat, wodurch die dreibasische Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt wird. Nach sechsstündigem Stehen filtrirt man vom Niederschlag ab, fügt zu dem Filtrat Silbernitrat und neutralisirt vorsichtig mit Salpetersäure. Bei Gegenwart von Pyrophosphorsäure entsteht ein weisser Niederschlag von Silberpyrophosphat.

Phosphorige Säure [1]) erzeugt in *Quecksilberchloridlösung* einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Ist ein Ueberschuss an Säure vorhanden, so entsteht metallisches Quecksilber. Dieses Reagens kann auch angewendet werden, um die phosphorige Säure neben der Phosphorsäure nachzuweisen.

In Berührung mit *Zink* und bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entwickeln die Phosphite ein Gemenge von Wasserstoffgas mit Phosphorwasserstoff. Nimmt man diese Zersetzung in einem kleinen Kölbchen vor und zündet das getrocknete Gasgemisch an (am besten aus einer Platinspitze oder ausgezogenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase ausströmend), so brennt das Phosphorwasserstoffgas mit schöner smaragdgrüner Flamme. Die Färbung der Flamme tritt noch schöner hervor, wenn man dieselbe durch Hineinhalten einer flachen Porzellanschale abkühlt.

Von der unterphosphorigen Säure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie Kaliumpermanganat und eine Auflösung von Jod in Jodkalium nicht entfärbt.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure geht die phosphorige Säure in Phosphorsäure über.

---

[1]) Auf phosphorige und unterphosphorige Säure ist nur dann zu prüfen, wenn der durch Silbernitrat entstandene Niederschlag bald schwarz wird. Die Schwärzung rührt von der Bildung metallischen Silbers her, während durch die Einwirkung der Polythionsäuren, so wie der unterschwefeligen Säure, schliesslich stets Schwefelsilber entsteht.

Bei Luftabschluss geglüht, werden die Phosphite zersetzt. Es entweicht ein Gemenge von Wasserstoffgas und (nicht selbst entzündlichem) Phosphorwasserstoff. Der Rückstand enthält alsdann ein pyrophosphorsaures Salz.

Unterphosphorige Säure ist vorzüglich durch ihre reducirende Wirkung auf *Silbernitrat* und *Goldchlorid* zu erkennen. *Kaliumpermanganat*, sowie eine Auflösung von *Jod* in *Jodkalium*, werden durch dieselbe entfärbt.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure geht sie ebenfalls in Phosphorsäure über.

Durch Glühen hei Luftabschluss zersetzen sich die wasserstoffhaltigen Hypophosphite ähnlich wie die phosphorigsauren Verbindungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass hierbei ein Gemenge von Wasserstoffgas und selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff entweicht.

Salpetersäure kann durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Eisenoxydulsulfat erkannt werden (siehe Kaliumnitrat S. 44) [1]).

Zur Nachweisung geringer Spuren von Salpetersäure (oder Nitraten) eignen sich vorzüglich folgende Reactionen.

In einer kleinen Porzellanschale löst man eine minimale Quantität von *Brucin* in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt dann einige Tropfen der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit hinzu. Ist die Menge der Salpetersäure nicht allzu gering, so entsteht eine hochroth oder rothgelb gefärbte Flüssigkeit.

Versetzt man Salpetersäure, oder die Lösung eines Nitrates, mit *Phenylschwefelsäure*, welche man durch Lösen von 1 Thl. Phenol in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und

---

[1]) Enthält die Flüssigkeit gleichzeitig Brom- oder Jodmetalle, so kann man die Seite 44 angegebene Reaction auf Salpetersäure mit Eisenoxydulsulfat nicht direct benutzen, indem durch die Schwefelsäure Jod oder Brom frei werden, welche ähnliche Farbenerscheinungen hervorbringen. Man muss alsdann diese Verbindungen auf Zusatz von Chlorwasser zersetzen und das Jod oder Brom durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entfernen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit kann zur Nachweisung der Salpetersäure dienen.

Hinzufügen von 2 Thln. Wasser erhält, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlichroth und wird auf Zusatz von Ammoniak gelb oder grün. Salpetrige Säure verhält sich ähnlich.

Giesst man ungefähr 1 ccm concentrirte Schwefelsäure in ein Uhrglas, fügt das halbe Volumen *Anilinsulfat* (durch Auflösen von 1 Thl. Anilin in 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure [1 : 6] erhalten) hinzu, befeuchtet nun einen Glasstab mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung, fährt mit diesem kreisförmig am Rande durch die Mischung und bläst einige Male über dieselbe, so erscheinen intensiv rothe Kreisbogen oder Striche; nach einiger Zeit nimmt die ganze Flüssigkeit eine rosenrothe Färbung an. Diese Farbenreaction tritt nur dann ein, wenn die Lösung ganz geringe Spuren von Salpetersäure enthält; ist mehr vorhanden, so färbt sich dieselbe carminroth, während bei Anwendung von einem Tropfen reiner Salpetersäure die Farbe zuerst in intensives Roth und darauf in Braunroth übergeht. Salpetrige Säure verhält sich ebenso. (Braun.)

Zur Nachweisung von Salpetersäure neben salpetriger Säure erwärmt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis die salpetrige Säure ausgetrieben ist, und prüft dann auf Salpetersäure, wie oben angegeben.

Salpetrige Säure charakterisirt und unterscheidet sich von der Salpetersäure vorzüglich durch ihr Verhalten gegen Jodkalium und Stärkelösung, sowie gegen verdünnte Schwefelsäure. (Siehe Kaliumnitrit S. 43.)

Zur Nachweisung von minimalen Mengen von salpetriger Säure, so z. B. zur Nachweisung von salpetriger Säure in Brunnenwasser, kann man auch eine grössere Menge der Flüssigkeit, etwa 500 ccm auf Zusatz von Essigsäure destilliren und das Destillat in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumstärkelösung leiten. Ist salpetrige Säure vorhanden, so wird der Inhalt der Vorlage schon durch die ersten Tropfen des Destillates blau gefärbt.

Minimale Mengen von salpetriger Säure lassen sich, auch neben Salpetersäure, mit einer Lösung von Fuchsin in Eisessig, nachweisen, welche zuerst eine tief violette, dann blaue und schliesslich gelbe Färbung hervorruft. Man löst in

100 ccm Eisessig circa 0,01 g Fuchsin auf und benutzt etwa 2 ccm der Lösung zur Ausführung der Reaction. Zur Nachweisung sehr geringer Spuren von Nitriten verdünnt man die Fuchsinlösung vorher mit etwa dem 10fachen Volumen Eisessig, um die Färbung des Fuchsins zu vermindern. (Jorissen.)

Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle erzeugen in der Auflösung von *Silbernitrat* weisses, flockiges Chlorsilber, unlöslich in Salpetersäure, löslich in verdünntem Ammoniak und Natriumhyposulfit. Aus der Lösung in Ammoniak wird durch Salpetersäure wieder Chlorsilber ausgeschieden.

Bleiacetat wird weiss gefällt; das entstandene Chlorblei ist in vielem, heissen Wasser auflöslich, aus welcher Lösung es beim Erkalten auskrystallisirt.

Auf Zusatz von *concentrirter Schwefelsäure* zum festen Chlormetall entsteht Chlorwasserstoffgas, an seinem stechenden, sauren Geruch erkennbar. Beim Annähern eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes bilden sich dichte Salmiaknebel.

Mengt man ein Chlormetall mit *Kaliumbichromat* und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, so geht Chromoxychlorid über, welches, in Natronlauge aufgenommen, sich unter Bildung von Natriumchromat zersetzt. Das Gelbwerden der Natronlauge beweist demnach die Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure. (Siehe Chlorkalium S. 41.)

Bromwasserstoffsäure oder Brommetalle werden durch Silbernitrat gelblichweiss gefällt. Der Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, in verdünntem Ammoniak sehr wenig auflöslich.

Kleine Mengen von Bromwasserstoffsäure lassen sich mittelst Chlorwasser und Chloroform nachweisen. (Siehe Bromkalium S. 47.)

Mengt man Brommetalle mit Braunstein und übergiesst mit *concentrirter Schwefelsäure*, so treten braunroth gefärbte Bromdämpfe auf.

Jodwasserstoffsäure oder Jodmetalle fällen aus Silbernitrat gelbliches Jodsilber, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Zur Erkennung kleiner Mengen von Jodwasserstoffsäure

versetzt man die Lösung mit Kaliumbichromat, verdünnter Schwefelsäure und Chloroform und schüttelt. Das Jod geht hierdurch in das Chloroform über und färbt dieses violettroth. (Siehe Jodkalium S. 46.)

Concentrirte Schwefelsäure macht, nach vorherigem Zusatz von *Braunstein*, aus den Jodmetallen Jod frei, welches durch Erwärmen der Flüssigkeit in Form violettrother Dämpfe verflüchtigt wird (S. 46).

Chlorwasserstoffsäure neben Bromwasserstoffsäure. Um ein Chlormetall neben Brommetall sicher nachzuweisen, mengt man mit Kaliumbichromat und destillirt mit concentrirter Schwefelsäure, wie oben angegeben. Brom wird wie gewöhnlich durch Versetzen eines anderen Theils der Lösung mit Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform nachgewiesen (S. 47).

Man kann auch die Lösung mit Essigsäure versetzen und auf Zusatz von Bleisuperoxyd kochen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht und nach dem Absitzen völlig farblos ist. Das Brom wird hierdurch vollständig verflüchtigt, so dass man in der filtrirten Lösung die Chlorwasserstoffsäure direct mit Silbernitrat nachweisen kann. (Vortmann.)

Chlor- neben Jodwasserstoffsäure lässt sich wie Chlor- neben Bromwasserstoffsäure, mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure oder auch durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Essigsäure nachweisen. Man verfährt wie vorhin. Das Jod wird theils als solches verflüchtigt, theils in unlösliches Bleijodat umgesetzt.

Zur Nachweisung der Jodwasserstoffsäure versetzt man die ursprüngliche Lösung mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure.

Zur Nachweisung von *Jodwasserstoffsäure neben Brom- und Chlorwasserstoffsäure* fügt man rauchende Salpetersäure hinzu und schüttelt mit Chloroform. Das Jod gibt sich durch violette Färbung der Chloroformschicht zu erkennen.

Brom- neben Jodwasserstoffsäure. Man fügt zu der verdünnten Lösung Chloroform [1]) und dann so viel Chlorwasser,

[1]) Reagirt die zu prüfende Flüssigkeit alkalisch, so versetzt man vorher mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction.

bis das ausgeschiedene und in Chloroform gelöste Jod in Jodsäure übergeführt ist. Die violette Farbe des Chloroforms verschwindet vollständig und geht, bei Gegenwart von Brom, in die gelbe oder orangerothe Färbung über (S. 47).

Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure[1]). Um erstere Säuren neben Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen, versetzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silbernitrat. Der Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wodurch das Cyansilber in metallisches Silber übergeführt wird, während die übrigen Silberverbindungen unzersetzt zurückbleiben. Man schmilzt den Rückstand mit Natriumcarbonat und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Die wässerige Lösung kann alsdann auf Chlor, Brom und Jod geprüft werden.

Zur Nachweisung von *Chlor-, Brom-* und *Jodwasserstoffsäure* neben *Schwefelwasserstoff* bezw. *Sulfiden* versetzt man die Flüssigkeit mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd und erhitzt zum Kochen, wodurch aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. Zur Nachweisung von *Salpetersäure* neben *Brom-* und *Jodwasserstoffsäure* fällt man die Lösung mit schwefelsaurem Silber und prüft das Filtrat auf Salpetersäure.

Fluorwasserstoffsäure kann vorzüglich durch das Verhalten der trockenen Substanz gegen concentrirte Schwefelsäure, auf Zusatz von Kieselsäure erkannt werden. (Siehe Fluorcalcium S. 37.)

Chlorsäure zerfällt in ihren Verbindungen, auf Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in Wasser und Chlorgas. (Unterschied von der Ueberchlorsäure.) Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus den Chloraten grüngelbes Unterchlorsäuregas, wobei namentlich beim Erwärmen starke Verpuffungen eintreten können. Der Versuch darf daher nur mit kleinen Mengen Substanz angestellt werden.

Durch Glühen gehen die Chlorate, unter Sauerstoffentwickelung, in Chlormetalle über. Auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, verpuffen dieselben.

---

[1]) Die Nachweisung der Cyanwasserstoffsäure siehe S. 132.

Kaliumpermanganat wird durch Chlorate nicht entfärbt. (Unterschied von der chlorigen und Ueberchlorsäure.)

Vermischt man in einem Uhrglas einen Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure mit der Hälfte Anilinsulfat (durch Auflösen von 1 Theil Anilin in 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure, 1 : 6, bereitet) und fügt nun eine Spur eines Chlorates hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich schön blau. (Böttger.) Unterchlorige Säure verhält sich ebenso.

Zur Nachweisung von Salpetersäure neben Chlorsäure lässt sich die Reaction der ersteren mit Eisensulfat (S. 44) anwenden, wenn man die betreffenden Flüssigkeiten (concentrirte Schwefelsäure, Eisensulfat etc.) so vorsichtig zusammengiesst, dass kein Vermischen stattfindet. Zur Erkennung der Chlorsäure kann man (bei Abwesenheit anderer Sauerstoffverbindungen des Chlors und bei Abwesenheit von Chlormetallen) die trockene Substanz mit Natriumcarbonat glühen, wodurch das Chlorat in Chlormetall übergeht, und letzteres (nach Neutralisation der wässerigen Lösung der Schmelze mit Salpetersäure) mit Silbernitrat nachweisen. Ist in der ursprünglichen Substanz neben dem Chlorat ein Chlormetall vorhanden, so fällt man dieses zuerst mit Silbernitrat, entfernt den Ueberschuss an Silber mit Schwefelwasserstoff, kocht das Filtrat zur Verjagung des letzteren, dampft auf Zusatz von Natriumcarbonat ein und verfährt wie vorhin.

Ueberchlorsäure charakterisirt sich in ihren Verbindungen vorzugsweise dadurch, dass sie durch Chlorwasserstoffsäure und concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Die Superchlorate hinterlassen nach dem Glühen Chlormetalle, welche durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat erkannt werden können.

Zur Nachweisung der Ueberchlorsäure neben Chlorsäure kocht man die verdünnte wässerige Lösung mit einem Kupferzinkelement [1]). Hierdurch wird das Chlorat zu Chlorid, unter

---

[1]) Man erhält dasselbe durch Eintauchen von Zinkfolie in eine verdünnte Kupfersulfatlösung (ca. 1 Proc. enthaltend). Die mit einem schwarzen Kupferüberzuge versehene Folie wird abgewaschen und getrocknet.

Abscheidung von Zinkhydroxyd reducirt, während die Ueberchlorsäure nicht zersetzt wird und in der vom Zinkhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit nachgewiesen werden kann.

Chlorige Säure unterscheidet sich von allen anderen Säuren des Chlors dadurch, dass sie mit Silbernitrat einen weissen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag erzeugt.

Kaliumpermanganat wird durch die Auflösung der chlorigen Säure sofort entfärbt, unter Abscheidung von Manganhydroxyd.

Schwefelwasserstoff führt die chlorige Säure, unter Ausscheidung von Schwefel, in Chlorwasserstoffsäure über.

Versetzt man eine schwach saure und verdünnte Auflösung von *Eisenoxydulsulfat* mit verdünnter chloriger Säure, so beobachtet man, bei durchfallendem Licht, eine amethystfarbige Nüance, die sehr bald in Gelb übergeht. In stark saurer oder concentrirter Eisenoxydulsulfatlösung tritt die Reaction nicht ein.

Unterchlorige Säure wird in ihren Salzen durch verdünnte Salzsäure unter Chlorentwickelung zersetzt.

Auf Zusatz von Alkalien oxydirt sie eine *Manganoxydulsalzlösung* zu Manganhydroxyd (brauner Niederschlag) und schlägt aus *Bleiacetatlösung* braunes Bleisuperoxyd nieder.

Kaliumpermanganat wird durch reine unterchlorige Säure nicht entfärbt.

Gegen Anilinsulfat verhält sich die unterchlorige Säure wie die Chlorsäure.

Bromsäure. Werden Bromate vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, so tritt Verpuffung ein. Durch concentrirte Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure werden dieselben, unter Entwickelung brauner Dämpfe, zersetzt. Durch Glühen zerfallen sie, unter Sauerstoffentwickelung, in Brommetalle.

Jodsäure. Jodate verpuffen ebenfalls auf der Kohle, jedoch weniger heftig, als die Bromate und Chlorate. Der Rückstand enthält Jodmetall. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol erwärmt, geben sie violettrothe Joddämpfe. Durch Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, verdünnte Schwefelsäure und Zink werden die Jodate unter Ausscheidung

von Jod zersetzt; letzteres kann durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden.

Der gelblichweisse Niederschlag mit Silbernitrat ist in Ammoniak löslich und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Salpetersäure nicht wieder gefällt.

Um Jodate neben Jodmetallen nachzuweisen, versetzt man die Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure. Sind beide zugleich vorhanden, so wird die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Jod gelb bis braun gefärbt[1]; letzteres kann durch Schütteln mit Chloroform oder durch Stärkelösung erkannt werden.

Ueberjodsäure. Die Superjodate verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle und zerfallen in Jodmetalle und Sauerstoff.

Auf Zusatz von *Silbernitrat* erhält man einen braunen Niederschlag, der sich in Ammoniak auflöst und durch Salpetersäure aus dieser Lösung wieder gefällt wird.

Von den Jodaten unterscheiden sich die Superjodate dadurch, dass ihre Auflösungen durch schwefelige Säure nicht zersetzt werden. Um Jodsäure von Ueberjodsäure zu trennen, scheidet man beide als Baryumsalze ab und übergiesst den Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak. Nach kurzer Zeit ist das Baryumjodat in Baryumcarbonat und lösliches Ammoniumjodat umgesetzt, während das Baryumsuperjodat nicht zersetzt wird. (Kämmerer.)

Kieselsäure. Silicate zeichnen sich durch ihr Verhalten gegen die Phosphorsalzperle aus. Bringt man eine kleine Menge der gepulverten Verbindung in die Perle und schmilzt, so gehen die Oxyde in Auflösung, während die Kieselsäure ungelöst bleibt. (Kieselskelet, siehe S. 54.)

Die in Wasser löslichen Silicate werden durch *Chlorwasserstoffsäure*, unter Abscheidung von Kieselsäure, zersetzt. Dampft man die Flüssigkeit ab und erwärmt den scharf getrockneten Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bleibt sämmtliche Kieselsäure ungelöst zurück. Dasselbe geschieht, wenn die in Wasser unlöslichen, durch Chlorwasser-

---

[1]) $5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 = 6J + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

stoffsäure aufschliessbaren Silicate auf gleiche Art behandelt werden. Fügt man zu der erwärmten wässerigen Lösung eines Silicats eine gleichfalls vorher erhitzte *Salmiaklösung*, so entsteht, auch bei sehr verdünnter Flüssigkeit, sogleich ein weisser Niederschlag von Kieselsäure.

Silicate, die nicht durch Säuren zerlegbar sind, können durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen werden. (Siehe S. 80.) Löst man die erhaltene Schmelze in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bleibt die Kieselsäure, nach dem Abdampfen zur Trockne und Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, ungelöst zurück.

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Kieselsäure kann durch ihr Verhalten gegen die Phosphorsalzperle noch näher geprüft werden [1]. In Kalilauge ist die Kieselsäure vollständig auflöslich [2]. Durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoff-Fluorammonium (im Platintiegel auszuführen) wird die Kieselsäure vollständig als Fluorsilicium verflüchtigt [3].

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt, auf Zusatz von *Chlorbaryum,* einen weissen, durchscheinenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum.

Durch Erwärmen mit *concentrirter Schwefelsäure* zerfallen die Kieselfluormetalle in Fluorwasserstoff und Fluorsilicium, welch' letzteres durch Annähern eines mit Wasser befeuchteten Glasstabes erkannt werden kann. (Siehe Fluorcalcium S. 37.)

Borsäure in Boraten färbt, auf Zusatz von Salzsäure, Curcumapapier braun. Befeuchtet man die an einem Platindrahte befindliche Probe mit concentrirter Schwefelsäure

---

[1] Da die Silicate häufig Titansäure enthalten, welche mit der Kieselsäure ausgeschieden wird, so muss man, zur Auffindung ersterer, die Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure kochen und den Ueberschuss verjagen. Nach dem Erkalten löst man in Salzsäure und prüft mit Wasserstoffsuperoxyd. (Siehe S. 109).

[2] Dieses Verhalten kann zur Trennung der Kieselsäure von Quarz (Gangart) benutzt werden.

[3] $SiO_2 + 2NH_4FlHFl = SiFl_4 + 2NH_3 + 2H_2O$.

und erhitzt im äusseren Rande des Schmelzraums der Gasflamme, so wird diese deutlich grün gefärbt.

Um kleine Mengen von Borsäure zu entdecken, mengt man die trockene Substanz mit Fluorcalcium und concentrirter Schwefelsäure und erhitzt in einer Platinretorte. Wird das übergehende Borfluorid in Alkohol aufgenommen, so erscheint, beim Anzünden desselben, der Saum der Flamme deutlich grün gefärbt. Man kann auch, nach Kämmerer, die mit Kieselsäure oder Glaspulver und Fluorcalcium gemengte Substanz in einem Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen, die Gase durch eine am Ende verengte, rechtwinklig gebogene Glasröhre in eine nicht leuchtende Gasflamme leiten. Bei Gegenwart von Bor ertheilt das entstandene Fluorbor der Gasflamme eine deutlich grüne Färbung. Bei geringen Mengen von Bor empfiehlt es sich, ein Stückchen Marmor oder Kalkspath in das Reagensrohr zu bringen, um mit der Kohlensäure alles Fluorbor in die Gasflamme überzuführen.

Kohlensäure wird aus ihren Verbindungen durch andere Säuren als farb- und geruchloses Gas (unter Aufbrausen) ausgetrieben. Leitet man dasselbe in Kalkwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag von Calciumcarbonat, welcher sich in überschüssiger Kohlensäure als Calciumhydrocarbonat löst und beim Kochen der Flüssigkeit wieder gefällt wird. (Siehe Natriumcarbonat S. 35.)

Organische Säuren[1]).

Durch Chlorbaryum werden aus neutraler Lösung gefällt:

Oxalsäure, weiss } in Chlorwasserstoffsäure löslich.
Weinsäure[2]) „ }

Durch Bleiacetat werden aus neutraler Lösung gefällt:

Cyanwasserstoffsäure,	weiss	in heissem Wasser löslich.
Cyansäure,	„	
Oxalsäure,	„	in Salpetersäure löslich.
Aepfelsäure,	„	
Weinsäure,	„	
Citronensäure,	„	
Gerbsäure,	gelblich	

Durch Silbernitrat werden aus neutraler Lösung gefällt:

Cyanwasserstoffsäure, weiss	in Salpetersäure unlöslich.
Ferrocyanwasserstoffsäure, weiss	
Ferricyanwasserstoffsäure, orange	
Rhodanwasserstoffsäure, weiss	
Nitroprussidwasserstoffsäure, fleischfarben	

Cyansäure, weiss, in Salpetersäure löslich.
Essigsäure, weisse Schuppen, in heissem Wasser löslich.
Oxalsäure, weiss, in Salpetersäure löslich.

---

[1]) Ob überhaupt organische Säuren in der zu prüfenden Substanz vorhanden sind, kann in den meisten Fällen durch die Vorprüfung constatirt werden. (Siehe S. 78.)

[2]) Diese Säuren werden nur aus concentrirter Lösung durch Chlorbaryum gefällt.

Weinsäure, weiss, beim Kochen sich schwärzend.
Traubensäure, verhält sich wie Weinsäure.
Citronensäure, weiss, durch Einwirkung des Lichts sich schwärzend.
Aepfelsäure, weiss, wird durch Kochen reducirt.
Salicylsäure, weiss.
Gallussäure: Ausscheidung von metallischem Silber.
Pyrogallussäure desgleichen.

Durch Eisenchlorid werden aus neutraler Lösung gefällt:
Bernsteinsäure, bräunlichroth.
Benzoësäure, bräunlichroth.
Zimmtsäure, gelb.
Gerbsäure, blauschwarz (auch in essigsaurer Lösung).

Aus chlorwasserstoffsaurer Lösung wird gefällt:
Ferrocyanwasserstoffsäure, blau.

Durch Eisenchlorid entsteht eine Färbung:

a) in neutraler Lösung:

Essigsäure, braunroth.
Ameisensäure, braunroth.
Meconsäure, blutroth.
Gallussäure, blauschwarz.
Salicylsäure, violett.

b) Bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure:
Ferricyanwasserstoffsäure, bräunlichroth.
Rhodanwasserstoffsäure, blutroth.

Cyanwasserstoffsäure. Blausäure CNH.

Die Cyanwasserstoffsäure bildet eine leicht flüchtige, farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit.

Die Cyanverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die der schweren Metalle fast alle unlöslich. Zur Nachweisung der Cyanwasserstoffsäure in unlöslichen Cyanverbindungen erwärmt man auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge, filtrirt vom Niederschlage ab und prüft das Filtrat, wie unten angegeben. Die wässerigen

Lösungen der Cyanmetalle riechen nach Blausäure; dieselben werden auf Zusatz einer verdünnten Säure zerlegt. Dasselbe findet beim Glühen der Cyanmetalle statt, wobei sich entweder Metall und Cyangas (Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit den edlen Metallen), oder Stickstoffgas mit Kohlenmetall bildet.

Durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure werden sämmtliche Cyanmetalle zersetzt.

Zur Erkennung der Cyanwasserstoffsäure kann ihr Verhalten gegen *Eisenoxyduloxydlösung* benutzt werden; oder man führt dieselbe durch Abdampfen mit *Schwefelammonium* in Rhodanwasserstoffsäure über und prüft auf diese mit Eisenchlorid. (Siehe Cyankalium S. 42.)

Empfindlicher als die Rhodanreaction ist die von Vortmann angegebene Nitroprussidreaction. Zur Ausführung versetzt man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumnitrit, fügt ebensoviel Eisenchlorid und alsdann verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die gelbbraune Farbe der Flüssigkeit in hellgelb übergegangen ist. Man erhitzt nun zum Kochen und fällt in der abgekühlten Flüssigkeit den Ueberschuss an Eisen mit wenig Ammoniak. Die Gegenwart von Nitroprussidnatrium in der vom Eisenhydroxyd-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit documentirt sich nun durch die schön violette Färbung, welche auf Zusatz weniger Tropfen stark verdünnten farblosen Schwefelammoniums entsteht. Nach einigen Minuten geht die Färbung in Blau, dann in Grün und schliesslich in Gelb über. Bei sehr minimalen Mengen von Blausäure bildet sich nur eine bläulichgrüne Färbung, welche bald in Grünlichgelb übergeht.

Zur Nachweisung geringer Mengen von Blausäure lässt sich auch die Guajakreaction verwenden. Um dieselbe auszuführen, extrahirt man etwa 5 g Guajakharz mit 100 ccm Alkohol und tränkt mit dieser Lösung kleine Streifen Filtrirpapier. Nach dem Verdunsten des Alkohols befeuchtet man die Streifen mit einigen Tropfen einer ganz verdünnten Kupfervitriollösung (1/4 Proc. Kupfervitriol enthaltend) und betupft die Streifen mit der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit, welche vorher mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Ist Blausäure

vorhanden, so entsteht eine schöne, intensiv blaue Färbung. Wenn aus einer Flüssigkeit Blausäure entweicht, so genügt es, die Papierstreifen über der Flüssigkeit aufzuhängen, um die Reaction hervorzubringen.

Ferrocyanwasserstoffsäure H_4FeCy_6.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet perlglänzende, an der Luft rasch blau werdende Blättchen. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Aether wird die Ferrocyanwasserstoffsäure aus der alkoholischen und wässerigen Lösung wieder ausgeschieden.

Die Ferrocyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, während die übrigen grösserentheils unlöslich sind. Die unlöslichen Ferrocyanmetalle werden durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge, unter Ausscheidung der betreffenden Hydroxyde und Bildung von Ferrocyankalium oder -natrium, zerlegt. Um demnach die Ferrocyanwasserstoffsäure nachzuweisen, filtrirt man vom entstandenen Niederschlage ab, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und verfährt, wie unten (für die löslichen Ferrocyanverbindungen) angegeben.

Durch Glühen, sowie durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, werden die Salze zerstört.

Die löslichen Ferrocyanverbindungen charakterisiren sich vorzugsweise durch ihr Verhalten gegen *Eisenoxydsalze*, mit welchen sie einen blauen Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid erzeugen. (S. 22.)

Kupfersulfat fällt braunrothes Kupfer-Ferrocyanid.

Silbernitrat erzeugt weisses Silber-Ferrocyanid, unlöslich in Ammoniak. (Unterschied von der Cyanwasserstoffsäure.)

Ferricyanwasserstoffsäure H_3FeCy_6.

Die Ferricyanwasserstoffsäure bildet blaugrüne Krystalle, in Wasser und Alkohol löslich. Die meisten Ferricyanmetalle sind in Wasser löslich, die unlöslichen Verbindungen werden durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge, unter Fällung der

Hydroxyde und Bildung von Ferricyankalium, zerlegt. Zur Nachweisung der Ferricyanwasserstoffsäure in unlöslichen Verbindungen verfährt man, wie bei der Ferrocyanwasserstoffsäure angegeben.

Gegen concentrirte Schwefelsäure oder in der Glühhitze verhalten sich die Ferricyan-, wie die Ferrocyan-Verbindungen. Von den letzteren unterscheiden sich die Ferricyansalze durch ihr indifferentes Verhalten gegen Eisenoxydsalze.

Eisenoxydulsulfat erzeugt blaues Ferro-Ferricyanid. (Siehe S. 21.)

Kupfersulfat: gelbgrünes Kupfer-Ferricyanid.

Silbernitrat: rothbraunes Silber-Ferricyanid, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Rhodanwasserstoffsäure. Sulfocyanwasserstoffsäure CNSH.

Farbloses Oel, welches bei — 12,5 ° C erstarrt, in Wasser leicht löslich.

Die Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, während diejenigen der schweren Metalle grösserentheils unlöslich sind. Letztere werden durch Kochen mit Alkalien, unter Fällung der Metalloxyde und Bildung von Sulfocyanalkalien, zerlegt. Die Rhodanwasserstoffsäure lässt sich in der filtrirten Flüssigkeit, nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, nachweisen. Durch Glühen zerfallen die meisten Rhodanmetalle in Stickstoff, Cyan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelmetall.

In der wässerigen Auflösung der Sulfocyanverbindungen bringt *Eisenchlorid* eine blutrothe Färbung hervor (siehe S. 22), welche auf Zusatz von Alkalien, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, verschwindet, durch Chlorwasserstoffsäure jedoch nicht verändert wird. (Unterschied von der Essigsäure.)

Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure und Oxalsäure entfärben die rothe Lösung; dasselbe findet durch Natriumacetat statt. Fügt man zu letzterer Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, so tritt die Färbung wieder auf. (Unterschied von der Essigsäure.)

Silbernitrat erzeugt weisses, flockiges Sulfocyansilber, in Ammoniak schwer löslich.

Nitroprussidwasserstoffsäure $H_4Fe_2Cy_{10}(NO)_2$.

Die Nitroprussidverbindungen entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanmetalle. Die gewöhnlichste derselben ist das Nitroprussidnatrium, ein in Wasser lösliches Salz von rother Farbe.

Durch Alkalien werden die Nitroprussidverbindungen, unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Stickstoffgas, in Ferrocyanmetall und Nitrite umgewandelt.

Die löslichen Nitroprusside erzeugen in der Auflösung von *Kalium-* oder *Natriumsulfid* eine purpurrothe Färbung, welche bald wieder verschwindet.

Silbernitrat fällt fleischfarbenes Nitroprussidsilber, unlöslich in Salpetersäure.

Cyansäure HCNO.

Die Cyansäure bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem und stechendem Geruch, welche sich durch Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Die Verbindungen der Cyansäure mit den Alkalien sind in Wasser löslich. Durch Glühen werden die Cyanate nicht zersetzt.

Uebergiesst man die trockene Substanz mit *verdünnter Schwefelsäure,* so entwickelt sich Kohlensäure, welche, in Folge beigemengter unzersetzter Cyansäure, einen stechenden Geruch besitzt. Der Rückstand enthält Ammoniumsulfat.

Silbernitrat fällt weisses Silbercyanat, welches sich beim Erwärmen unter Gasentwickelung und Feuererscheinung zersetzt. (Unterschied von Chlorsilber.) Der Niederschlag ist in Salpetersäure und Ammoniak auflöslich.

Bleiacetat erzeugt weisses, krystallinisches Bleicyanat, in heissem Wasser auflöslich. (Unterschied von der Cyanwasserstoffsäure etc.)

Ameisensäure CH_2O_2.

Die Ameisensäure bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallisirt und bei 99° siedet.

Sämmtliche ameisensaure Salze (Formiate) sind in Wasser löslich, einige Verbindungen, z. B. Bleiformiat, zeichnen sich durch Unlöslichkeit in Alkohol aus. Durch Glühen werden dieselben unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sämmtliche ameisensaure Salze, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas.

Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung der ameisensauren Salze eine tief dunkelrothe Färbung von Eisenformiat. Freie Ameisensäure bringt nur dann die Färbung hervor, wenn die Flüssigkeit annähernd mit Ammoniak neutralisirt wird. Ist ameisensaures Salz im Ueberschuss vorhanden, so scheidet sich beim Kochen sämmtliches Eisen als basisches Salz aus und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Die rothe Lösung von Eisenformiat wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure); Ammoniak scheidet alles Eisen aus derselben ab (Unterschied von der Citronensäure, Weinsäure etc.).

Silbernitrat fällt, in concentrirter Lösung eines ameisensauren Salzes, weisses Silberformiat, welches sich allmälich, unter Abscheidung von metallischem Silber, zersetzt. (Unterschied von der Essigsäure.) Beim Erwärmen tritt die Reduction sofort, unter Entwickelung von Kohlensäure, ein. In verdünnten Auflösungen entsteht kein Niederschlag, beim Erhitzen der Flüssigkeit wird jedoch metallisches Silber ausgeschieden. Freie Ameisensäure wird durch Silbernitrat nicht gefällt.

Quecksilberoxydulnitrat erzeugt in concentrirter Lösung eines Formiats weisses Quecksilberoxydulformiat, welches beim Erhitzen in Quecksilber, Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt. (Unterschied von der Essigsäure.) Verdünnte Auflösungen verhalten sich gegen Quecksilberoxydulnitrat wie gegen Silbernitrat. Freie Ameisensäure wird durch das Reagens nicht gefällt.

Quecksilberchlorid wird auf Zusatz von freier Säure oder eines Formiats zuerst zu Quecksilberchlorür und alsdann zu Quecksilber reducirt. (Unterschied von der Essigsäure.) Wird die freie Säure mit etwas *Quecksilberoxyd* erwärmt, so tritt Anfangs Lösung desselben ein, bald beginnt aber die Ausscheidung von grauem, metallischem Quecksilber, unter Entwickelung von Kohlensäure.

Wässerige *Chromsäurelösung* wirkt auf die Ameisensäure oxydirend ein und zerlegt dieselbe in Kohlensäure und Wasser. (Unterschied von der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure.)

Neutralisirt man die freie Ameisensäure mit Natriumcarbonat, dampft die Flüssigkeit ab und fügt den Rückstand zu einer Mischung von *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure*, so tritt, beim Erwärmen, der charakteristische Geruch nach Ameisensäureäther auf.

Essigsäure $C_2H_4O_2$.

Die Essigsäure stellt eine farblose, durchdringend und angenehm sauer riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,056 bei 15,5 ° C. dar. Der Siedepunkt liegt bei 119 °. Mit Wasser ist dieselbe in allen Verhältnissen mischbar, ebenso mit Alkohol.

Die meisten essigsauren Salze (Acetate) sind in Wasser löslich, schwer löslich sind nur einige wenige, z. B. Quecksilberoxydul- und Silberacetat.

Durch Glühen werden dieselben zersetzt. (Alkaliacetate können ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzt werden.) Der Rückstand enthält entweder Carbonat, so bei den Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, Oxyd oder Metall, bei den übrigen essigsauren Salzen, unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle.

Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung eines essigsauren Salzes eine tiefdunkelrothe Färbung von Eisenacetat.

$$6NaC_2H_3O_2 + Fe_2Cl_6 = Fe_2(C_2H_3O_2)_6 + 6NaCl.$$

Freie Essigsäure bringt nur dann eine Färbung hervor,

wenn die Flüssigkeit annähernd mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak neutralisirt wird. Ist essigsaures Salz im Ueberschuss vorhanden, so scheidet sich beim Kochen sämmtliches Eisen als basisches Eisenacetat aus und die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Die rothe Eisenacetatlösung wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb (Unterschied von der Rhodanwasserstoffsäure); Ammoniak scheidet aus derselben alles Eisen als Hydroxyd ab. (Unterschied von der Citronensäure, Weinsäure etc.)

Silbernitrat gibt in der Lösung eines neutralen Acetats einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Silberacetat, welcher sich beim Kochen der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in Form glänzender Blättchen ausgeschieden wird. Freie Essigsäure wird nicht gefällt.

$$NaC_2H_3O_2 + AgNO_3 = AgC_2H_3O_2 + NaNO_3.$$

Silbernitrat: rothbraunes Silber-Ferricyanid, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Quecksilberoxydulnitrat bringt in der Lösung eines Acetats oder in freier Essigsäure einen weissen, schuppigen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberoxydulacetat hervor, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

$$2NaC_2H_3O_2 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2(C_2H_3O_2)_2 + 2NaNO_3.$$

Das Quecksilberoxydulacetat ist in kochendem Wasser unter partieller Zersetzung auflöslich und scheidet sich beim Erkalten der Füssigkeit wieder krystallinisch aus. Der ausgeschiedene Niederschlag ist indess in Folge beigemengten metallischen Quecksilbers grau gefärbt.

Quecksilberchlorid erzeugt keine Fällung.

Auf Zusatz von *verdünnter Schwefelsäure* und Erwärmen der Flüssigkeit wird die Essigsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben und gibt sich leicht durch ihren Geruch zu erkennen.

Erwärmt man die Lösung eines Acetats mit einem Gemisch von *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure*, so bildet sich Essigäther, welcher sich durch einen sehr angenehmen, charakteristischen Geruch auszeichnet.

$$NaC_2H_3O_2 + C_2H_5(OH) + H_2SO_4 = (C_2H_5)C_2H_3O_2 + NaHSO_4 + H_2O.$$

Wird ein essigsaures Salz mit *arseniger Säure* im Glasröhrchen erhitzt, so entsteht Kakodyloxyd, welches sich durch seinen widrigen Geruch charakterisirt. (Siehe Arsenigsäureanhydrid S. 10.)

Milchsäure $C_3H_6O_3$,

Farblose, syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,215 in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Bei der Destillation zerfällt dieselbe in Lactid, Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Aldehyd und Ameisensäure über; mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt dieselbe reines Kohlenoxydgas. Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Milchsäure in Oxalsäure übergeführt.

Sämmtliche milchsauren Salze (Lactate) sind in Wasser löslich und können bis auf 170° ohne Zersetzung erhitzt werden. Die milchsauren Alkalien sind nicht krystallisirbar.

Die einzigen schwerlöslichen milchsauren Salze sind das Calcium-, Zink- und Bleilactat.

Ersteres Salz wird durch Kochen der Milchsäure mit Calciumcarbonat erhalten und scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit in Form weisser, harter Körnchen aus. Calciumlactat ist in heissem Wasser und Alkohol löslich. Unter dem Mikroskop betrachtet, bildet dasselbe Büschel feiner Nadeln, von denen je zwei so aneinander gelagert sind, dass sie mit den kurzen Stielen in einander übergehenden Besen oder Pinseln gleichen. (Funke.)

Zinklactat entsteht durch Kochen der Milchsäure mit Zinkcarbonat. Beim Erkalten scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt war, das Salz in krystallinischen Krusten, sonst in feinen spiessigen Nadeln aus. Da das Zinklactat in Alkohol fast unlöslich ist, so kann dieses Verhalten zur Abscheidung desselben aus verdünnten Lösungen benutzt werden.

Lässt man einen Tropfen der Zinklactatlösung auf einem Objectivglas langsam verdunsten, so beobachtet man unter dem Mikroskop die Ausscheidung tannen- und keulenförmiger Krystalle, welche Formen für dieses Salz charakteristisch sind.

Zur Nachweisung der Milchsäure in thierischen Flüssigkeiten u. s. f. concentrirt man dieselben durch Eindampfen, fügt Barytwasser hinzu und filtrirt vom Niederschlage ab. Das Filtrat wird, zur Verjagung etwa vorhandener flüchtiger Säuren, mit Schwefelsäure destillirt, der Rückstand mit Alkohol übergossen und einige Tage stehen gelassen. Man dampft alsdann auf Zusatz von Kalkmilch zur Trockne, löst den Rückstand in heissem Wasser, filtrirt ab und leitet, zur Fällung des Kalks, Kohlensäure in das Filtrat. Das Calciumcarbonat wird, nach dem Kochen der Flüssigkeit, abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt. Lässt man diesen langsam verdunsten, so scheiden sich Krystalle von Calciumlactat aus, welche mikroskopisch untersucht werden können.

Ist nur wenig Milchsäure vorhanden und werden keine Krystalle ausgeschieden, so dampft man die alkoholische Lösung zur Syrupdicke ein, fügt absoluten Alkohol hinzu und lässt stehen, wodurch ein dunkler Niederschlag (Extractivstoff mit Kalk) ausgeschieden wird. Giesst man die Flüssigkeit ab und fügt etwas Aether hinzu, so werden selbst Spuren von Calciumlactat ausgeschieden, welche ebenfalls mikroskopisch zu untersuchen sind. (Scherer.)

R. Palm benutzt zur Nachweisung und Bestimmung der Milchsäure das Verhalten gegen basisches Bleiacetat bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak. Man fügt zu der zu fällenden Flüssigkeit zuerst basisches Bleiacetat und alsdann so lange alkoholisches Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Bleilactat ist dem Bleichlorid ähnlich, es ist amorph und setzt sich rasch zu Boden. In vielem Wasser, sowie in Essigsäure, Milchsäure und Kalilauge ist der Niederschlag löslich, unlöslich in Alkohol.

Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Farblose, nadel- oder säulenförmige Krystalle, welche in Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind und beim Erwärmen ihr Krystallwasser vollständig verlieren. Durch vor-

sichtiges Erhitzen auf 150—160° lässt sich die entwässerte Säure sublimiren, bei stärkerem Erhitzen schmilzt dieselbe und zersetzt sich schliesslich in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zerfällt die Oxalsäure, ohne Abscheidung von Kohle, in Kohlensäure und Kohlenoxydgas; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von *Mangansuperoxyd* oder *Kaliumpermanganat*, entsteht ausschliesslich Kohlensäure.

$$C_2H_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 = 2CO_2 + MnSO_4 + 2H_2O.$$

$$5C_2H_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Dieselbe Zersetzung erleiden die oxalsauren Salze (Oxalate), welche beim Glühen ebenfalls, unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, zerlegt werden. Der Rückstand enthält entweder Carbonat, wie die Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit Ausnahme der Magnesia, Oxyd oder Metall, je nach der Reducirbarkeit des betreffenden Metalloxyds.

Von den Oxalaten sind die der Alkalien (auch einige der schweren Metalle) in Wasser löslich. Die unlöslichen oxalsauren Salze können sämmtlich durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat aufgeschlossen werden. Der Rückstand enthält Carbonat, während die Oxalsäure als Natriumoxalat in Auflösung geht.

Oxalsäure oder lösliche Oxalate werden durch Kali nicht gefällt. (Unterschied von Weinsäure.)

Kalkwasser oder lösliche Kalksalze (Chlorcalcium, Calciumsulfat) fällen weisses Calciumoxalat, unlöslich in Essigsäure. In sehr verdünnten Auflösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

$$Na_2C_2O_4 + CaCl_2 = CaC_2O_4 + 2NaCl.$$

Silbernitrat erzeugt weisses Silberoxalat, löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

$$Na_2C_2O_4 + 2AgNO_3 = Ag_2C_2O_4 + 2NaNO_3.$$

Zur Auffindung der Oxalsäure in thierischen Substanzen (Sedimenten etc.), in welchen sie meist als Calciumoxalat vor-

kommt, wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure extrahirt, die filtrirte Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt und hierauf mit Essigsäure übersättigt. Um sicher zu sein, dass der entstandene Niederschlag von Calciumoxalat nicht auch Calciumphosphat enthält, wird derselbe nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wieder mit Ammoniak und hierauf mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt.

Im Harn lässt sich die Oxalsäure am einfachsten dadurch nachweisen, dass man mit etwas Essigsäure ansäuert und hierauf eine Lösung von Calciumacetat zusetzt, wodurch Calciumoxalat ausgeschieden wird. Die Flüssigkeit muss 24 Stunden stehen.

Weinsäure $C_4H_6O_6$.

Krystallisirt in klaren, schiefen rhombischen Prismen von scharf saurem Geschmack, in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erhitzen bis auf 170° schmilzt dieselbe, stärker erhitzt tritt, unter Abscheidung von Kohle, Zersetzung ein, deren Producte den charakteristischen Geruch nach verbranntem Zucker verbreiten.

Die neutralen weinsauren Salze (Tartrate) sind meist in Wasser löslich, die Hydrotartrate sind schwerer löslich; diese gehen indess durch Behandeln mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge leicht in Auflösung. Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nehmen ebenfalls alle in Wasser unlöslichen Tartrate leicht auf.

Beim Erhitzen schwärzen sich die Salze und hinterlassen ein Gemenge von Kohle und Carbonat (z. B. Kaliumtartrat) oder Oxyd oder Metall (z. B. Kalium-Antimonyl-Tartrat, Brechweinstein).

Kalilauge erzeugt in der Auflösung der freien Weinsäure zuerst einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Kaliumhydrotartrat (Weinstein), welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels sich leicht wieder löst.

$$KOH + C_4H_6O_6 = KHC_4H_4O_6 + H_2O.$$

In verdünnten Auflösungen bildet sich derselbe erst bei

längerem Stehen. Umrühren der Flüssigkeit, besonders aber Zusatz von Alkohol, befördert die Fällung.

Hat man Tartrate in Auflösung, so versetzt man zur Prüfung auf Weinsäure mit *Kaliumacetat* und *Essigsäure*, worauf sich ebenfalls Kaliumhydrotartrat ausscheidet.

Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weisses Calciumtartrat, löslich in Kali- oder Natronlauge.

$$Na_2C_4H_4O_6 + CaCl_2 = CaC_4H_4O_6 + 2NaCl.$$

Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich das Calciumtartrat ab und verschwindet beim Erkalten der Flüssigkeit wieder. (Unterschied von Calciumoxalat.) Enthält die Flüssigkeit Ammoniumsalze, so kann die Fällung durch Chlorcalcium verzögert oder vollständig verhindert werden.

Kalkwasser bewirkt in der Lösung neutraler Tartrate einen weissen Niederschlag von Calciumtartrat, der beim längeren Stehen krystallinisch wird. Frisch gefälltes Calciumtartrat ist sowohl in freier Weinsäure, als auch in Chlorammonium auflöslich. Die freie Säure wird nur dann gefällt, wenn man Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zufügt.

Calciumsulfat erzeugt in der Lösung der freien Weinsäure keine Fällung; in neutralen Tartraten entsteht erst nach längerer Zeit ein Niederschlag. (Unterschied von der Oxalsäure.)

Silbernitrat fällt aus der Lösung eines neutralen Salzes weisses, flockiges Silbertartrat, in Salpetersäure und Ammoniak löslich.

$$Na_2C_4H_4O_6 + 2AgNO_3 = Ag_2C_4H_4O_6 + 2NaNO_3.$$

Beim Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag, in Folge ausgeschiedenen metallischen Silbers, geschwärzt. Löst man denselben in wenig Ammoniak, fügt etwas festes Silbernitrat hinzu und erwärmt gelinde, so scheidet sich das Silber als Spiegel an den Glaswänden ab.

Freie Weinsäure wird durch Silbernitrat nicht gefällt.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure werden die Tartrate, sowie die freie Weinsäure, unter Abscheidung

von Kohle und Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefeliger Säure zersetzt.

Durch Schmelzen mit *Kaliumhydroxyd* wird die Weinsäure in Essigsäure und Oxalsäure zerlegt.

Zur Trennung der Weinsäure von der Oxalsäure versetzt man die Auflösung mit Kalkwasser, wodurch beide Säuren gefällt werden. Behandelt man den Niederschlag mit Chlorammonium, so geht das Calciumtartrat in Auflösung.

Citronensäure $C_6H_8O_7 + H_2O$.

Die Citronensäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen von starkem, angenehm saurem Geschmack, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Dieselbe schmilzt bei 100° in ihrem Krystallwasser, stärker erhitzt, tritt unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton Zersetzung ein. Die auftretenden Dämpfe haben einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, welcher von dem bei der verkohlenden Weinsäure entstehenden sehr verschieden ist.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure werden die Citrate, unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, zerlegt; Abscheidung von Kohle erfolgt jedoch erst nach längerem Kochen der Flüssigkeit.

Die citronensauren Salze sind meist in Wasser löslich.

Chlorcalcium erzeugt in der Lösung der freien Säure keine Fällung. Lösliche Citrate werden als weisses Calciumcitrat gefällt, in Kali- oder Natronlauge unlöslich, in Chlorammonium auflöslich. Wird die Lösung des Calciumcitrats in Chlorammonium bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich das Salz wieder aus und ist alsdann in Salmiak unlöslich. (Unterschied von der Weinsäure.)

$$2Na_3C_6H_5O_7 + 3CaCl_2 = Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 6NaCl.$$

Kalkwasser bringt weder in der Lösung der freien Säure, noch in der eines citronensauren Salzes eine Fällung hervor. Erhitzt man die Flüssigkeit längere Zeit zum Kochen, so scheidet sich Calciumcitrat aus, welches sich beim Erkalten wieder löst.

Bleiacetat, im Ueberschuss zugefügt, fällt weisses Bleicitrat, nach dem Auswaschen in Ammoniak auflöslich. (Unterschied von Bleimalat.)

$$2C_6H_8O_7 + 3Pb(C_2H_3O_2)_2 = Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 6C_2H_4O_2.$$

Silbernitrat fällt weisses, flockiges Silbercitrat, in kochendem Wasser löslich und sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidend. Der Niederschlag wird durch Einwirkung des Lichts, jedoch nicht durch Kochen, geschwärzt.

$$Na_3C_6H_5O_7 + 3AgNO_3 = Ag_3C_6H_5O_7 + 3NaNO_3.$$

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Citronensäure gegen *Baryumacetat*. Fällt man ein lösliches Citrat, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme, mit Baryumacetat, so entsteht ein amorpher Niederschlag von Baryumcitrat. Fügt man nach der Fällung einen Ueberschuss von Baryumacetat hinzu und erhitzt in einem bedeckten Gefäss mehrere Stunden im Wasserbade, so sinkt der ursprünglich voluminöse Niederschlag zu einem kleinen Volumen zusammen und wird körnig. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint derselbe, bei 250facher Vergrösserung, als aus klinorhombischen Prismen bestehend. Ist die zu fällende Flüssigkeit sehr verdünnt, so muss dieselbe auf Zusatz von Baryumacetat durch Eindampfen im Wasserbade concentrirt werden.

Dieses Verhalten der Citronensäure gestattet die Nachweisung derselben neben allen anderen Fruchtsäuren (Weinsäure etc.), welche sich gegen Baryumacetat indifferent verhalten.

Zur Nachweisung von kleinen Mengen von Citronensäure verfährt man, nach Sarandinaki, wie folgt. In einer kleinen Probirröhre übergiesst man die zu prüfende Substanz, welche nicht weniger als 0,005 g Citronensäure enthalten darf, mit der sechsfachen Menge Ammoniak, schmilzt das Röhrchen zu und legt es etwa 6 Stunden in einen auf 110—120° erhitzten Trockenkasten. Bei Gegenwart von Citronensäure färbt sich die Flüssigkeit gelblich und häufig schwimmen in derselben kleine Krystalle. Bringt man nach dem Erkalten den Inhalt der Röhre in eine Porzellanschale, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Stunden blau, welche Farbe immer intensiver wird. Nach tagelangem Stehen geht die Farbe in grün, dann

schmutzig grün über, bis schliesslich die Lösung sich entfärbt. Diese Reaction ist auch anwendbar bei Gegenwart von Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure.

Zur Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure schlägt Cailletet das Verhalten der Weinsäure gegen Kaliumbichromat vor. Durch letzteres Reagens wird die Lösung purpurviolett bis schwarz gefärbt. Citronensäure färbt sich hierdurch sehr langsam kaffeebraun. Um die Probe auszuführen, giesst man in einen Reagircylinder etwa 10 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat, fügt etwa 1 g der zu prüfenden Säure hinzu und schüttelt. Ist die Citronensäure frei von Weinsäure, so wird die Farbe der Flüssigkeit nach etwa 10 Minuten nicht verändert; bei Gegenwart von Weinsäure wird die Flüssigkeit schwarzbraun (wenn der Gehalt an Weinsäure etwa 5 Proc. beträgt) bis kaffeebraun (bei einem Gehalt von etwa 1 Proc.).

Aepfelsäure $C_4H_6O_5$.

Die Aepfelsäure ist schwer krystallisirbar und scheidet sich aus ihren Lösungen gewöhnlich in blumenkohlartigen Krystallen aus. In Wasser und Alkohol ist dieselbe leicht, in Aether schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°, bei 180° zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure, Maleïnsäure und Maleïnsäureanhydrid. Bewirkt man die Zersetzung im Glasröhrchen, so erhält man ein krystallinisches Sublimat von Maleïnsäure.

Die meisten Salze der Aepfelsäure (Malate) sind in Wasser löslich, die neutralen Alkalisalze sind zerfliesslich, das saure äpfelsaure Kalium (Kaliumhydromalat) ist in Wasser leichter löslich, als die entsprechenden Verbindungen der Weinsäure und Traubensäure.

Beim Erhitzen auf 200° verlieren die äpfelsauren Salze Wasser und gehen in fumarsaure Salze über.

Chlorcalcium erzeugt weder in der Lösung der freien Säure, noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniak oder

Natronlauge eine Fällung. Kocht man indess die Flüssigkeit, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Calciummalat aus. Der Niederschlag mit Chlorcalcium entsteht sogleich, wenn man 1—2 Volume Alkohol zu der Flüssigkeit hinzufügt.

Bernsteinsäure verhält sich ähnlich. Das aus alkoholischer Lösung gefällte Calciummalat hat indess die Eigenschaft, dass es beim vorsichtigen Erwärmen der Flüssigkeit sich harzartig zusammenballt und in Form von weichen Klümpchen an die Wandungen des Glases absetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhärten diese Klümpchen und lassen sich alsdann zu einem körnig krystallinischen Pulver zusammendrücken.

Kalkwasser bringt weder in der Lösung der freien Aepfelsäure, noch in der eines Malats eine Fällung hervor.

Bleiacetat fällt weisses Bleimalat; der Niederschlag schmilzt in kochendem Wasser zu einer durchscheinenden, harzartigen Masse, welche nach längerem Stehen krystallinisch wird. (Unterschied von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure.)

Silbernitrat fällt aus den Lösungen neutraler äpfelsaurer Alkalien weisses Silbermalat, welches, sowohl durch Einwirkung des Lichts, als auch beim Kochen, allmälich grau wird.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Aepfelsäure zersetzt, indess tritt erst nach längerer Zeit Bräunung der Flüssigkeit ein.

Zur Trennung der Aepfelsäure von der Citronensäure versetzt man mit Kalkwasser und kocht. Es scheidet sich Calciumcitrat aus. In dem Filtrat schlägt sich nach Zusatz von Alkohol Calciummalat nieder. Zur weiteren Prüfung des Calciummalats wird dasselbe filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser, welchem man Ammoniumnitrat zugefügt hat, gelöst, Bleiacetat zugesetzt und filtrirt. Das Bleimalat wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat durch Eindampfen concentrirt. Diese Flüssigkeit kann zur näheren Prüfung auf Aepfelsäure benutzt werden. Anstatt das Calciumcitrat durch Kochen zu fällen, versetzt man besser die Auflösung beider Säuren mit Chlorcalcium und fügt, nach und nach, unter Umschütteln, Alkohol hinzu, bis eben ein Niederschlag von Calciumcitrat

auftritt. Filtrirt man nun ab, so entsteht im Filtrat, nach dem Uebersättigen mit Alkohol, der Niederschlag von Calciummalat. (Barfoed.)

Ist neben der Aepfelsäure gleichzeitig Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure vorhanden, so können die beiden ersteren Säuren nicht gut durch Kalkwasser vorher ausgefällt werden, indem die Citronensäure die vollständige Abscheidung dieser Säuren verhindert. Zur Trennung führt man dieselben in Ammoniumsalze über, concentrirt durch Eindampfen, neutralisirt den Rückstand nochmals mit Ammoniak und fügt 7—8 Volume starken Alkohol hinzu. Es werden hierdurch Ammoniumoxalat, -tartrat und -citrat ausgeschieden, während Ammoniummalat in Auflösung bleibt. Nach 24 Stunden wird filtrirt und das Filtrat mit Bleiacetat gefällt. Den Niederschlag von Bleimalat behandelt man, wie oben angegeben. (Barfoed.)

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, welche sich unzersetzt sublimiren lassen. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Durch Kochen mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat wird die Bernsteinsäure nicht zersetzt.

Die bernsteinsauren Salze (Succinate) sind in Wasser löslich; leicht löslich sind die bernsteinsauren Alkalien, schwer die Verbindungen mit den alkalischen Erden. Beim Glühen werden dieselben unter Abscheidung von Kohle zersetzt; die Verbindungen mit den Alkalien oder alkalischen Erden gehen hierbei in Carbonate über.

Erhitzt man ein bernsteinsaures Salz auf Zusatz von Kaliumhydrosulfat im Glasröhrchen, so sublimirt Bernsteinsäure.

Eisenchlorid fällt aus der neutralen Lösung eines bernsteinsauren Salzes einen bräunlichrothen Niederschlag von Eisensuccinat, welcher in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Ammoniak zersetzt denselben und es geht bernsteinsaures Ammonium

in Lösung. Eine Mischung von *Chlorbaryum*, *Ammoniak* und *Alkohol* erzeugt sowohl in der Lösung der freien Säure, als auch in der eines bernsteinsauren Salzes, einen weissen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryum. (Unterschied von der Benzoësäure.)

Bleiacetat fällt in der Auflösung der freien Säure oder der bernsteinsauren Salze einen weissen, amorphen Niederschlag, in überschüssigem Reagens, sowie in Bernsteinsäure und bernsteinsauren Alkalien löslich. Heisse Lösungen bleiben auf Zusatz von Bleiacetat vorerst klar, nach einiger Zeit, besonders aber beim Schütteln, scheidet sich der Niederschlag krystallinisch aus.

Silbernitrat erzeugt weisses, amorphes Silbersuccinat, welches beim Kochen pulverig wird. (Unterschied von der Benzoësäure.)

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Bernsteinsäure, unter Abscheidung von Kohle, zersetzt.

Zur Trennung der Bernsteinsäure von der Aepfelsäure versetzt man die concentrirte Lösung der Kalium- oder Natriumsalze mit dem sechsfachen Volumen starken Alkohols, wodurch Kalium- oder Natriummalat ausgeschieden wird.

Benzoësäure $C_7H_6O_2$.

Die Benzoësäure bildet farblose, glänzende, dünne Blättchen oder Nadeln von schwach saurem Geschmack, welche bei 120 ° schmelzen und sich alsdann verflüchtigen. Die hierbei auftretenden Dämpfe reizen stark zum Husten. In kaltem Wasser ist die Benzoësäure schwer löslich, leichter in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser die Säure in nadelförmigen Krystallen aus.

Die meisten benzoësauren Salze (Benzoate) sind in Wasser und Alkohol löslich (unlöslich ist z. B. das benzoësaure Eisen) und werden auf Zusatz einer stärkeren Säure, unter Abscheidung der Benzoësäure, welche die Flüssigkeit milchig trübt, zersetzt.

Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung eines neutralen

benzoësauren Salzes einen fleischfarbenen Niederschlag von Eisenbenzoat. Gegen Ammoniak verhält sich derselbe wie das entsprechende bernsteinsaure Salz. Von diesem unterscheidet sich das Eisenbenzoat dadurch, dass es auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von Benzoësäure, zersetzt wird.

Freie Benzoësäure wird durch Eisenchlorid nur unvollständig gefällt.

Bleiacetat fällt in der Lösung eines benzoësauren Alkalis weisses, krystallinisches Bleibenzoat, im Ueberschuss löslich. Freie Benzoësäure wird nicht gefällt.

Silbernitrat fällt weisses Silberbenzoat, welches in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten dieser Lösung sich in Schuppen ausscheidet. (Unterschied von der Bernsteinsäure.)

Durch eine Mischung von *Chlorbaryum, Ammoniak* und *Alkohol* wird die Benzoësäure nicht gefällt. (Unterschied von der Bernsteinsäure.)

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Benzoësäure gelöst und aus der bräunlich gefärbten Lösung auf Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Zur Nachweisung der Benzoësäure neben der Bernsteinsäure versetzt man die Auflösung der neutralen Salze mit Eisenchlorid, wodurch beide Säuren gefällt werden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Ammoniak erwärmt. Einen Theil der ammoniakalischen Lösung prüft man mit Chlorwasserstoffsäure auf Benzoësäure, während man, zur Nachweisung der Bernsteinsäure, den anderen Theil der Flüssigkeit mit Chlorbaryum, Alkohol und Ammoniak versetzt.

Meconsäure $C_7H_4O_7$.

Die Meconsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder Prismen, welche schwach sauren Geschmack besitzen, in kaltem Wasser und Aether schwer, in kochendem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind.

Bis auf 220° erhitzt oder durch längeres Kochen mit

verdünnter Chlorwasserstoffsäure zerfällt die Meconsäure in Kohlensäure und Comensäure, welch letztere in harten, schwer löslichen Körnern krystallisirt.

Beim stärkeren Erhitzen bildet sich Kohlensäure und Pyrocomensäure, welche in glänzenden Blättchen sublimirt.

Eisenchlorid oder lösliche Eisenoxydsalze erzeugen selbst in verdünnter Auflösung der Meconsäure eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nicht verschwindet.

Eine ähnliche Reaction bringen auch die löslichen Sulfocyanmetalle hervor, welche sich indess von der durch Meconsäure hervorgebrachten dadurch unterscheidet, dass erstere auf Zusatz von Goldchlorid verschwindet.

Hippursäure $C_9H_9NO_3$.

Die Hippursäure krystallisirt in grossen, farblosen, rhombischen Prismen von schwach saurem Geschmack. Dieselbe ist in 600 Theilen kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, auch in Alkohol. Die Säure ist ohne Zersetzung schmelzbar; stärker erhitzt, zerfällt sie in Cyanwasserstoffsäure, Benzoësäure, welche sublimirt, und Benzonitril.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zersetzt sich die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll. Kocht man die Lösung auf Zusatz von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so geht die Hippursäure, unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, in Benzoësäure über. Durch salpetrige Säure geht dieselbe, unter Entwickelung von Stickstoffgas, in Benzoylglycolsäure über, welche in farblosen Prismen krystallisirt und in Wasser schwer löslich ist.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Hippursäure gelöst, beim Erhitzen tritt Schwärzung ein und es sublimirt Benzoësäure.

Die meisten hippursauren Salze sind in Wasser löslich und leicht krystallisirbar.

Stärkere Säuren scheiden die Hippursäure aus den Lösungen ihrer Salze als krystallinisches Pulver aus, ohne dass die

Flüssigkeit hierdurch milchig getrübt wird. (Unterschied von der Benzoësäure.)

Zur Nachweisung kleiner Mengen versetzt man die Lösung mit starker *Salpetersäure*, kocht und dampft alsdann zur Trockne ab. Wird der erhaltene Rückstand im Glasröhrchen erhitzt, so entwickelt sich der charakteristische bittermandelartige Geruch von Nitrobenzol.

Benzoësäure verhält sich ähnlich, unterscheidet sich aber von der Hippursäure vorzugsweise dadurch, dass dieselbe im Glasröhrchen erhitzt, sich unter Entwickelung dicker, weisser Dämpfe verflüchtigt, während die Hippursäure zersetzt wird und bei stärkerem Erhitzen den Geruch nach Blausäure erzeugt. Ferner ist die Hippursäure in Aether schwer löslich, wodurch sie sich von der Benzoësäure trennen lässt.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$.

Die Harnsäure bildet ein leichtes, weisses, aus feinen Krystallschuppen bestehendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether gar nicht löslich. In verdünnten Alkalien löst sich die Säure leicht. Aus der Lösung derselben in concentrirter Schwefelsäure krystallisirt beim Erkalten eine zerfliessliche Verbindung von Harnsäure mit Schwefelsäure. ($C_5H_4N_8O_6 + 2H_2SO_4$.)

Im Glasröhrchen erhitzt, wird die Säure zersetzt. Die Zersetzungsprodukte sind Harnstoff, Cyanursäure, Cyanammonium, welche sich als Sublimat ansetzen, und Cyanwasserstoffsäure, die sich durch den Geruch leicht zu erkennen gibt. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, entwickelt die Harnsäure Ammoniak; der Rückstand enthält Cyankalium und Kaliumcyanat.

Von *Salpetersäure* wird dieselbe leicht unter Zersetzung gelöst; die Lösung enthält hauptsächlich Alloxantin. Verdampft man diese vorsichtig zur Trockne, so geht das Alloxantin zum Theil in Alloxan über. Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Anblasen mit *Ammoniak* wird derselbe purpurroth gefärbt (Murexid). Auf Zusatz von *Kalilauge* geht die Farbe des Murexids in Purpurblau über.

(Sehr charakteristisch.) Anstatt Salpetersäure kann man auch Bromwasser anwenden. Man übergiesst das auf Harnsäure zu prüfende Sediment mit einigen Tropfen Bromwasser, lässt einige Zeit einwirken und verdunstet im Wasserbade. Bei Gegenwart von Harnsäure resultirt ein ziegelrother Rückstand, welcher mit einigen Tropfen Kalilauge schön blau wird und mit Ammoniak die Murexidreaction gibt.

Aus der Lösung eines harnsauren Salzes scheiden verdünnte Säuren (Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure), Harnsäure krystallinisch aus. Löst man die Krystalle in Kalium- oder Natriumcarbonat und fügt etwas Silbernitrat hinzu, so wird augenblicklich metallisches Silber ausgeschieden.

Salicylige Säure. Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$.

Farbloses Oel vom spec. Gewicht 1,173, welches bei — 20° erstarrt, bei 196° siedet, von angenehmem, bittermandelartigem Geruch.

Die salicylige Säure ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. In Alkalien löst sie sich unter Bildung krystallisirender Salze.

In der wässerigen Lösung der Säure, sowie in der ihrer Salze, entsteht selbst bei starker Verdünnung, auf Zusatz von *Eisenchlorid*, eine intensiv violette Färbung. Die alkoholische Lösung der salicyligen Säure färbt sich auf Zusatz von *Kupferacetat* smaragdgrün und scheidet alsbald glänzende, grüne Krystalle der betreffenden Kupferverbindung aus.

Versetzt man eine Auflösung von salicyligsaurem Kalium mit *Silbernitrat*, so entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, welcher bald grau und schwarz wird. Verdünnte Auflösungen werden nicht gefällt, sondern scheiden auf Zusatz von Silbernitrat beim Erwärmen metallisches Silber als Spiegel aus.

Salicylsäure. Ortho-Oxybenzoësäure $C_7H_6O_3$.

Die Salicylsäure krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen vierseitigen Prismen, aus heisser wässeriger Lösung

in grossen Nadeln. Dieselbe ist geruchlos und hat einen süsslichsauren Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzpunkt 155 °.

Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sich die Säure unzersetzt sublimiren; erhitzt man rasch, so zerfällt sie etwa bei 230 ° in Kohlensäure und Phenol.

Chromsäure oxydirt die Verbindung leicht zu Kohlensäure und Wasser.

Gegen *Eisenoxydsalze* verhält sich die Salicylsäure, wie die salicylige Säure.

Silbernitrat erzeugt einen weissen Niederschlag.

Zimmtsäure $C_9H_8O_2$.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus heisser, wässeriger Lösung in feinen Krystallnadeln; aus der Lösung in Alkohol in grossen rhombischen Säulen. Dieselbe schmilzt bei 133 ° und ist unzersetzt sublimirbar. In kaltem Wasser ist die Säure schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether.

Schmelzendes Kaliumhydroxyd verwandelt die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure.

Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen der zimmtsauren Alkalien einen gelben Niederschlag.

Durch Erhitzen der Zimmtsäure mit verdünnter *Salpetersäure* oder auf Zusatz ven *Bleisuperoxyd*, oder auch *Kaliumbichromat* und *Schwefelsäure*, entsteht Benzaldehyd (Bittermandelöl), welcher leicht an seinem Geruche erkennbar ist.

Versetzt man die Lösung oder die feste Säure mit *Chlorwasserstoffsäure* und fügt *Kaliumpermanganat* hinzu (circa 1/1000 g Salz enthaltend), so wird dieses entfärbt, und beim Erhitzen entsteht ebenfalls der Geruch nach Bittermandelöl.

Dieses Verhalten der Zimmtsäure gegen Oxydationsmittel kann auch dazu benutzt werden, um die Benzoësäure auf einen Gehalt an Zimmtsäure zu prüfen.

Pikrinsäure. Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die Pikrinsäure bildet gelbe, glänzende Prismen oder Blättchen von intensiv bitterem Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 122,5°; durch vorsichtiges Erhitzen lässt sie sich sublimiren, während sie beim raschen Erhitzen verpufft.

Die Salze der Pikrinsäure sind gelb, sie explodiren beim Erhitzen, einige auch durch Stoss, äusserst heftig. Das Kaliumsalz ist in Wasser schwer löslich.

Fügt man eine *ammoniakalische Kupferlösung* zu Pikrinsäure, so entsteht, selbst wenn letztere Lösung sehr verdünnt ist, ein grüner Niederschlag.

Durch Einwirkung von *Zink* und verdünnter *Schwefelsäure* auf eine Pikrinsäurelösung in der Wärme entsteht, wenn das Filtrat auf Zusatz von Kaliumhydrocarbonat erhitzt wird, eine tief blauviolette Färbung. Die Farbe geht allmälich in Braun über, und schliesslich scheidet sich ein schwarzer, in Alkalien unlöslicher Niederschlag ab.

Versetzt man eine Lösung von *Traubenzucker* mit etwas *Natronlauge* und erwärmt bis auf ungefähr 90°, fügt alsdann Pikrinsäurelösung hinzu, so erhält man eine blutroth gefärbte Flüssigkeit. (Braun; siehe auch Traubenzucker.)

Alkalische *Zinnchlorürlösung* verhält sich ebenso. Eine ähnliche Färbung entsteht auch, wenn man Pikrinsäure mit *Ferrocyankalium* erwärmt, den entstehenden Niederschlag von Kaliumpikrat in Ammoniak löst und alsdann kocht.

Cyankalium ruft eine rothe Färbung hervor; die Flüssigkeit enthält alsdann isopurpursaures Kalium. Die Lösungen der Pikrinsäure färben Seide und Wolle intensiv gelb.

Gerbsäure. Gallusgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$.

Farbloses, amorphes Pulver von zusammenziehendem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht bei Luftzutritt unter Bräunung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Gerbsäure in Gallussäure und Zucker. Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung, nur mit dem Unterschiede, dass bei längerer Einwirkung das Kali auch zersetzend auf den Zucker einwirkt.

Durch Erhitzen geht die Gerbsäure in Pyrogallussäure über, welche sublimirt.

Die Alkalisalze der Gerbsäure sind in Wasser löslich; die Lösungen werden ebenfalls durch Einwirkung der Luft zersetzt und färben sich rasch roth und braun.

In *Leimlösung* bewirkt Gerbsäure eine weisse Fällung. Der Niederschlag ist in überschüssiger Leimlösung beim Erwärmen löslich.

Alkaloide, Stärke und *Eiweiss* werden durch Gerbsäure ebenfalls gefällt.

Eisenoxydsalze (Eisenchlorid) erzeugen in der Auflösung der Gerbsäure einen blauschwarzen Niederschlag.

Eisenoxydulsalze verhalten sich indifferent; erst durch Einwirkung der Luft wird ein Niederschlag ausgeschieden.

Fügt man zu einem Tropfen Gerbsäurelösung einen Cubikcentimeter *Jodlösung*, wozu man etwa $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung oder noch verdünntere anwenden kann, und schüttelt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit. Wird diese mit einem Tropfen stark verdünnten *Ammoniak* versetzt, so entsteht sofort oder beim leisen Schütteln eine brillantrothe, im auffallenden Licht carmoisinroth gefärbte Flüssigkeit. (Griessmayer.)

Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$.

Krystallisirt aus wässeriger Lösung in feinen, seideglänzenden Prismen, von schwach saurem, adstringirenden Geschmack. In kaltem Wasser und Aether schwer, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Säure schmilzt bei 200° und spaltet sich bei 210 bis 220° in Kohlensäure und Pyrogallussäure.

Die Salze der Gallussäure verändern sich weder im trockenen Zustande, noch in saurer Auflösung durch Einwirkung der Luft,

während sie in alkalischer Lösung Sauerstoff aufnehmen und sich bräunen.

Gegen *Eisenoxydsalz* verhält sich die Gallussäure, wie die Gerbsäure.

Goldchlorid und *Silbernitrat* werden durch Gallussäure, unter Abscheidung der Metalle, reducirt.

Von der Gerbsäure unterscheidet sich die Gallussäure noch vorzugsweise dadurch, dass letztere die Auflösungen der *Alkaloide,* sowie *Leimlösung* nicht fällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag von Rufigallussäure.

Pyrogallussäure. Pyrogallol $C_6H_6O_3$.

Die Pyrogallussäure bildet glänzende, farblose Blätter oder Nadeln von bitterem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Die Säure schmilzt bei 115° und kann unzersetzt sublimirt werden. In saurer Auflösung verändert sie sich nicht, bei Gegenwart von Alkalien nimmt sie Sauerstoff aus der Luft auf und wird rasch braun und schwarz.

Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung der Pyrogallussäure eine rothe Färbung. (Unterschied von der Gerbsäure und der Gallussäure.)

Eisenoxydulsulfat bringt eine blaue Färbung hervor. (Unterschied von der Gerbsäure und Gallussäure.)

Kalkmilch färbt die Lösung der Pyrogallussäure zuerst schön roth, nachher braun.

Gegen *Goldchlorid* und *Silbernitrat* verhält sich die Pyrogallussäure wie die Gallussäure.

Alkaloide.

Fast alle Alkaloide geben mit gewissen Reagentien, selbst in ganz verdünnten Lösungen, Niederschläge, welche geeignet sind zu entscheiden, ob in einer Flüssigkeit überhaupt ein Alkaloid enthalten ist oder nicht. Diese Niederschläge zeichnen sich indess nicht, was äussere Eigenschaften anbelangt, so aus, dass sie zur Erkennung eines bestimmten Alkaloids dienen können, weshalb die nachfolgenden Reagentien nur als allgemeine angesehen und angewendet werden können.

Zu diesen gehören:

Phosphormolybdänsäure, welche in den Auflösungen der Alkaloide gelbliche (braungelb, ockergelb, weissgelb, citronengelb) Niederschläge erzeugt. Diese Niederschläge sind in verdünnten Säuren unlöslich und werden gewöhnlich in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung hervorgebracht. Auf Zusatz von Alkalien werden dieselben, meist unter Ausscheidung des Alkaloids, zersetzt.

Zur Darstellung der Phosphormolybdänsäure fällt man die salpetersaure Lösung von Ammoniummolybdat mit Natriumphosphat, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht aus und suspendirt denselben in einer Lösung von Natriumcarbonat. Nach erfolgter Auflösung wird die Flüssigkeit eingedampft und zur Verjagung der Ammoniumsalze geglüht. Tritt hierbei Reduction von Molybdänsäure ein, so befeuchtet man den Rückstand mit Salpetersäure und glüht wiederholt. Schliesslich wird derselbe in Wasser, auf Zusatz von Salpetersäure gelöst und filtrirt.

Die Concentration der Lösung wählt man derart, dass auf 1 Thl. Rückstand 10 Thl. Wasser kommen.

Metawolframsäure. Dieselbe bringt vorzugsweise weisse, flockige Niederschläge hervor, welche weniger beständig als die der Phosphormolybdänsäure und durchschnittlich leichter löslich sind. Chinin und Strychnin werden selbst aus ganz verdünnter Lösung ($^1/_{200000}$) noch gefällt.

Zur Darstellung der Metawolframsäure trägt man in die kochende Lösung eines wolframsauren Alkalis so lange Wolframsäure ein, bis keine Lösung mehr stattfindet. Die Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und mit Chlorbaryum versetzt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag von metawolframsaurem Baryum entsteht. Dieses Salz wird mit Schwefelsäure zersetzt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet, wobei sich die Metawolframsäure krystallinisch ausscheidet, welche leicht in Wasser löslich ist.

Phosphorantimonsäure erzeugt ebenfalls weisse Niederschläge (mit Ausnahme des Atropins).

Das Reagens wird erhalten, indem man Antimonchlorid in wässerige Phosphorsäure oder Natriumphosphatlösung tröpfelt.

Kaliumquecksilberjodid gibt mit den meisten Alkaloiden weisse oder gelbliche, theils amorphe, theils krystallinische Niederschläge. Dieses Reagens eignet sich besonders zur Nachweisung von Nicotin und Coniin, welches zuerst amorphe Niederschläge hervorbringt, die nach längerem Stehen (24 Stunden) deutlich krystallinisch werden.

Man erhält dasselbe durch Auflösen von 13,5 g Quecksilberjodid und 49,8 g Jodkalium in 1 Liter Wasser.

Kaliumwismuthjodid, welches in den mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der Alkaloide orangerothe, amorphe Niederschläge erzeugt. Digitalin, Veratrin, Narceïn und Solanin werden durch dieses Reagens nicht gefällt.

Zur Bereitung desselben löst man Wismuthjodid in concentrirter, warmer Lösung von Jodkalium und fügt ebensoviel Jodkaliumlösung hinzu, als zur Lösung des Wismuthjodids erforderlich war.

Kaliumcadmiumjodid, welches man wie das Wismuthdoppelsalz darstellen kann, bringt selbst in den ganz verdünnten wässerigen Lösungen Niederschläge hervor, die bei längerem Stehen meist krystallinisch werden.

Platinchlorid. Die Verbindungen sind entweder gelb, gelblichweiss oder grau.

Goldchlorid, welches sich dem Platinchlorid analog verhält.

Luchini hat als Reagens auf Alkaloide eine heiss bereitete Lösung von Kaliumbichromat in conc. Schwefelsäure, Wenzell eine Lösung von Kaliumpermanganat in conc. Schwefelsäure (1 Theil $KMnO_4$ in 200 Theilen H_2SO_4) vorgeschlagen. Luchini erhielt durch Zusammenbringen der Alkaloidlösungen mit 1—2 Tropfen der genannten Reagentien folgende Farbenreactionen:

Gehalt der Lösung:	**Wenzell's Reagens:**	**Luchini's Reagens:**
Chinin 1 : 10000.	Amethystfarbe, hellroth werdend, nach 24 Stunden noch violett; auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure dunkler.	Strohgelb, klar bleibend.
Morphin 1 : 10000 resp. 1 : 1000.	Rubinroth, beim Bewegen gelblich, nach 24 Stunden verschwindend, mit Salpetersäure unverändert.	Keine Reaction, nach 24 Stunden gelbgrün, später hellgrün.
Narceïn 1 : 5000.	Rubinroth, beim Bewegen strohgelb, 24 Stunden beständig.	Zuerst keine Reaction, alsdann gelbgrün, grün und nach 24 Stunden blau.
Aconitin 1 : 5000.	Amethystfarbe, dann blutroth, brauner Niederschlag, durch Salpetersäure unverändert.	Keine Reaction.
Veratrin 1 : 5000.	Hellroth, alsdann hefefarbigen, schliesslich (nach 24 Stunden) orangefarbigen Niederschlag.	Kanariengelber auf der Oberfläche schwimmender Niederschlag.
Strychnin 1 : 5000.	Amethystfarbe, sich unter Ausscheidung eines weissen Niederschlages entfärbend.	Zuerst keine Reaction, nach 24 Stunden orangegelb und Ausscheidung sternförmiger Krystalle.

Atropin 1 : 10000.	Amethystfarbe, violett werdend, später Ausscheidung eines ziegelrothen Niederschlages.	Keine Reaction.
Brucin 1 : 5000 resp. 1 : 1000.	Aufeinanderfolgend, rosen-amethyst-, rosen-, carminrothe Färbung, schliesslich farblos.	Hellroth, schliesslich Flaschengrün.
Colchicin 1 : 5000.	Roth, dunkelroth, gelbgrün. orangegelb und schliesslich farblos.	Nach 24 Stunden dunkelgelb.
Caffeïn 1 : 10000.	Amethystfarbe, dunkelviolett, alsdann blutrother und nach 24 Stunden tabakbrauner Niederschlag.	Keine Reaction, nach 24 Stunden dunkelgrün.
Digitalin 1 : 15000.	Rothbraune, alsdann hefefarbige und schliesslich schmutziggelbe Fällung.	Gelbe Ausscheidung. Nach 24 Stunden weisser Niederschlag und grüngelbe Flüssigkeit.

Flüchtige Alkaloide.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$.

Bestandtheil der Tabaksblätter. Es bildet eine durchsichtige, farblose, ölige Flüssigkeit, von starkem, dem Tabak ähnlichen Geruch, welche allmälich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, braun und dickflüssig wird. Das specifische Gewicht des reinen Nicotins beträgt bei 4° 1,033. In Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl, sowie in verdünnten Säuren ist dasselbe leicht löslich; mit den letzteren bildet es nicht flüchtige, zum Theil krystallisirbare Salze.

Versetzt man die Lösung eines Nicotinsalzes mit *Kali-* oder *Natronlauge* und schüttelt mit *Aether*, so wird das Nicotin frei und geht in denselben über. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Alkaloid als öliger Tropfen zurück und wird beim Erwärmen mit einigen Tropfen *Chlorwasserstoffsäure* vom spec. Gewicht 1,12, braun bis braunroth gefärbt. Dampft man diese Lösung bis zur Syrupdicke ein, fügt nach dem Erkalten *Sal-*

petersäure vom spec. Gewicht 1,3 hinzu, so erhält man eine violettrothe Färbung, welche allmälich in Braun und Orange übergeht.

Aus einer ätherischen Nicotinlösung von 1 : 100 scheidet eine *ätherische Jodlösung* nach einigen Minuten lange Krystallnadeln aus. Ist die Flüssigkeit verdünnter (1 : 150), so entsteht Anfangs eine Trübung, alsdann ein brauner, amorpher Niederschlag, welcher sich nach mehreren Stunden in lange Krystallnadeln umwandelt. Sind die Lösungen noch verdünnter, so entsteht anfänglich gar keine Trübung; nach längerer Zeit scheiden sich indess deutlich nadelförmige Krystalle ab.

Platinchlorid fällt aus wässeriger Nicotin- oder Nicotinsalzlösung einen weisslichgelben, flockigen Niederschlag. Beim Erwärmen der Flüssigkeit löst sich derselbe zwar auf, scheidet sich aber beim fortgesetzten Erwärmen als röthlichgelbes, krystallinisches Pulver wieder ab.

Die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Nicotinlösungen bleiben auf Zusatz von Platinchlorid vorerst klar, bei einigem Stehen setzen sich deutliche Krystalle des Doppelsalzes ab.

Goldchlorid im Ueberschuss zugefügt, bringt in wässeriger Nicotinlösung einen röthlichgelben, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure schwer löslichen Niederschlag hervor.

Kaliumquecksilberjodid bewirkt in der Lösung Anfangs einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher sich bald harzig zusammenballt und fest an die Wandungen des Glases anlegt. Nach längerem Stehen (24—36 Stunden) hat eine Umlagerung des Niederschlages zu schön ausgebildeten, oft centimeterlangen Krystallen stattgefunden. (Charakteristisch für Nicotin und Coniin.)

Eine Auflösung von *Jod* in *Jodkalium* erzeugt, in geringer Menge zugesetzt, einen gelben Niederschlag, welcher nach einiger Zeit verschwindet. Auf Zusatz von überschüssiger Jodlösung entsteht eine braune Fällung, ebenfalls vorübergehend.

Gerbsäure fällt einen weissen Niederschlag, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich.

Coniin $C_8H_{17}N$.

Bestandtheil des gefleckten Schierlings. Es bildet, wie das Nicotin, eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von starkem widerlichen Geruch und Geschmack, welche durch Einwirkung der Luft bald braun wird. Das spec. Gewicht beträgt 0,89. In Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, sowie in verdünnten Säuren ist dasselbe leicht, in Wasser schwerer löslich, weshalb die alkoholische Auflösung des Coniins auf Zusatz von Wasser getrübt wird. (Unterschied von Nicotin.)

Wird die wässerige Lösung mit *Natronlauge* versetzt und mit *Aether* geschüttelt, so geht das Coniin in denselben über und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung als öliger Tropfen aus.

Durch Einwirkung von verdünnter *Chlorwasserstoffsäure* erhält man chlorwasserstoffsaures Coniin, welches leicht krystallisirbar ist und sich nach kurzer Zeit in rhombischen Krystallen ausscheidet. Lässt man trockenes *Chlorwasserstoffgas* auf das Alkaloid einwirken, so wird letzteres zuerst purpurroth, und alsdann indigoblau gefärbt.

Platinchlorid erzeugt nur in ganz concentrirten Lösungen einen orangegelben Niederschlag, in Alkohol und Aether unlöslich. Verdünnte wässerige Coniinlösungen werden nicht gefällt. (Unterschied von Nicotin.)

Goldchlorid bringt einen gelblichweissen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlag hervor.

Gegen *Kaliumquecksilberjodid*, sowie gegen eine Auflösung von *Jod* in *Jodkalium*, verhält sich das Coniin wie das Nicotin.

Versetzt man die wässerige Lösung des Alkaloids mit *Chlorwasser*, so entsteht eine starke, weisse Trübung. (Unterschied von Nicotin.)

Von Nicotin unterscheidet sich das Coniin vorzugsweise durch seinen Geruch, durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, sowie seinem Verhalten gegen Chlorwasser.

Nicht flüchtige Alkaloide.

Alkaloide des Opiums.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$.

Das Morphin bildet entweder feine, seidenglänzende Nadeln, oder, wenn aus alkoholischer Lösung erhalten, farblose, sechsseitige, klinorhombische Säulen. In kaltem Wasser ist dasselbe schwer (1 Thl. Morphin in 1000 Thln. Wasser), in kochendem Wasser leichter löslich (1 Thl. in 4—500 Thl. Wasser). Die wässerigen Lösungen haben einen stark bitteren Geschmack und zeigen eine deutliche alkalische Reaction. Aether und Chloroform lösen es schwer, Benzol gar nicht auf. Kalter Amylalkohol löst nur 0,3 Proc., heisser Amylalkohol mehr.

Das Morphin löst sich in Säuren, damit krystallisirbare Salze von bitterem Geschmack bildend, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Amylalkohol nicht löslich sind.

Löst man Morphin oder eine Morphinverbindung in *concentrirter Schwefelsäure* und erwärmt die Lösung eine halbe Stunde lang auf etwa 100°, so wird dieselbe nach dem Erkalten, auf Zusatz einer geringen Menge verdünnter *Salpetersäure*, schön blauviolett. Diese Färbung geht bald in Blutroth und Orange über. Bei Anwendung von Schwefelsäure, welche, pro Cubikcentimeter, 1 Milligramm *Natriummolybdat* gelöst enthält, entsteht sofort eine schön violettroth gefärbte Flüssigkeit, welche nach und nach in Grün, Braungrün und Gelb übergeht; nach 24stündigem Stehen ist dieselbe blauviolett.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löst Morphin mit orangegelber Farbe, welche allmälich in Hellgelb übergeht.

Versetzt man die Auflösung eines Morphinsalzes mit *Kali-* oder *Natronlauge,* so wird das Morphin ausgeschieden. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich. Durch Schütteln der alkalischen Lösung mit *Aether* geht nur wenig Morphin in diesen über; wendet man warmen *Amylalkohol* an, so kann man der Lösung sämmtliches Morphin entziehen.

Durch Vermischen einer heissen Lösung von Morphinacetat mit wenigen Tropfen *Silbernitrat* wird metallisches Silber ausgeschieden. Filtrirt man von diesem ab, so entsteht in dem Filtrat auf Zusatz von *Salpetersäure* eine blutrothe Färbung.

Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen der Morphinsalze eine schön dunkelblaue Färbung. Beim Schütteln mit Chloroform geht die Färbung nicht in dasselbe über. Enthält das Eisenchlorid oder das Morphinsalz freie Säure, so tritt die Reaction nicht ein.

Kaliumcadmiumjodid fällt zuerst einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen in seideglänzende Nadeln umgewandelt wird.

Goldchlorid bringt selbst in verdünnten Auflösungen eines Morphinsalzes eine gelbliche, später braungrün werdende Trübung hervor. Versetzt man die Lösung von Morphin oder eines Morphinsalzes mit *Jodsäure,* so wird Jod ausgeschieden. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich das Jod in braunen Flocken aus. Verdünnte Auflösungen werden von ausgeschiedenem Jod gelb bis gelbbraun gefärbt, und man kann in diesem Falle letzteres durch Schütteln der Flüssigkeit mit *Schwefelkohlenstoff* oder *Chloroform* nachweisen.

Versetzt man die auf Morphin zu prüfende Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, fügt dann Kupferoxydammoniumlösung tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit lichtblau gefärbt ist, kocht ein- bis zweimal auf, so ist bei Gegenwart von Morphin die Lösung grünblau gefärbt. Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich noch 1 mg Morphin in 1000-facher Verdünnung nachweisen. Die Gegenwart von Strychnin, Narceïn, Chinin, Cinchonin, Narcotin, Codeïn, Veratrin, Atropin und Aconitin beeinträchtigt diese Reaction nicht. Bei Gegenwart dieser Körper können gleichzeitig Fällungen entstehen, ohne dass indess die grünblaue Färbung der Flüssigkeit beeinflusst wird (Nadler).

Zur Nachweisung von sehr geringen Mengen Morphin kann man auch folgendermassen verfahren. Die auf Morphin zu prüfende trockene Substanz löst man in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und dampft auf Zusatz einer geringen

Menge von concentrirter Schwefelsäure bei 100—120° ein. Die Flüssigkeit färbt sich hierdurch purpurroth. Fügt man nun eine neue Menge Chlorwasserstoffsäure hinzu und neutralisirt mit Natriumhydrocarbonat, so entsteht eine violette Färbung, welche beständig ist. Durch Schütteln dieser Flüssigkeit mit Aether lässt sich der violette Farbstoff nicht in denselben überführen. Versetzt man die violett gefärbte Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, so geht das Violett in Grün über. Schüttelt man die grüne Flüssigkeit mit Aether, so entsteht eine purpurgefärbte ätherische Lösung. Codeïn verhält sich wie Morphin; ersteres lässt sich aber durch Aether von Morphin trennen (Pellagri).

Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$.

Codeïn scheidet sich aus der ätherischen Lösung in rhombischen Krystallen aus. In Wasser ist dasselbe leichter löslich als das Morphin. Alkohol und Aether lösen es ebenfalls leicht. Mit Säuren bildet das Codeïn leicht krystallisirbare Salze.

Versetzt man die Lösung eines Codeïnsalzes mit Kalilauge, so wird ein Theil des Alkaloids ausgeschieden.

Löst man dasselbe in *concentrirter Schwefelsäure* und erhitzt bis 150°, so entsteht eine dunkel braungrün gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten röthlich erscheint. Schwefelsäure, welcher man etwas Salpetersäure zugesetzt hat[1]), bewirkt eine blaue Lösung. Concentrirte Schwefelsäure, welche Natriummolybdat gelöst enthält (siehe Morphin), erzeugt zuerst eine schmutzig grüne, dann eine dunkelblaue Färbung, die nach langem Stehen in Gelb übergeht.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löst das Codeïn mit gelber Farbe auf.

Palladiumchlorür erzeugt einen gelben Niederschlag, wel-

---

[1]) Nach Erdmann, welcher diese Mischung als Reagens auf Alkaloide vorgeschlagen hat, wird dieselbe bereitet, indem man zu 100 ccm Wasser 5 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht zufügt. 10 Tropfen Säure versetzt man mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure.

cher durch Kochen der Lösung, unter Abscheidung von Palladium, zersetzt wird.

Gerbsäure bringt selbst in stark verdünnten Lösungen eine weisse Trübung hervor, welche auf Zusatz von Clorwasserstoffsäure verschwindet.

Von Morphin unterscheidet sich Codeïn noch dadurch, dass dasselbe *Jodsäure* nicht reducirt und mit *Eisenchlorid* keine Färbung hervorbringt.

Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$.

Thebaïn krystallisirt in weissen, quadratischen Blättchen, welche in Wasser unlöslich, in Benzol, Amylalkohol, Chloroform schwer und in Alkohol, Aether, sowie in verdünnten Säuren leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch.

Kalilauge fällt das Thebaïn aus den Lösungen seiner Salze wieder aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit schön blutrother Farbe auf, welche allmälich gelbroth wird. Gegen *molybdänsäurehaltige Schwefelsäure* (siehe Morphin) verhält sich das Alkaloid wie gegen reine Schwefelsäure. (Unterschied von Morphin.) Durch *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gewicht erfolgt die Lösung mit gelber Farbe.

Gegen *Eisenchloridlösung* verhält sich das Thebaïn indifferent. (Unterschied von Morphin.)

Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$.

Aus der Lösung in Alkohol oder Benzol krystallisirt das Papaverin in nadelförmigen oder schuppigen Krystallen. In Wasser ist dasselbe fast unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether oder Amylalkohol schwer, in kochendem Alkohol, Benzol und Essigsäure leicht löslich.

Durch *Kalilauge* wird die Base aus ihren Lösungen ausgeschieden.

Auf Zusatz von *concentrirter Schwefelsäure* entsteht keine Färbung; beim Erwärmen wird das Papaverin tief violettblau, bei überschüssiger Schwefelsäure entsteht eine violettrothe Flüs-

sigkeit, welche sich sehr langsam entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure, welche *Natriummolybdat* gelöst enthält, erzeugt eine violettrothe Flüssigkeit, welche nach und nach blau, gelblich und schliesslich farblos wird.

Kaliumcadmiumjodid erzeugt einen weissen, atlasglänzenden, schuppigen Niederschlag. (Unterschied von Morphin, welches selbst bei 1000facher Verdünnung einen aus schönen nadelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag liefert.)

Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor.

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$.

Krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen oder in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es schmilzt bei 170° und erstarrt beim langsamen Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In Wasser ist das Narcotin unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether und Amylalkohol schwer, in Benzol und Chloroform, besonders in letzterem, leicht löslich. Mit Säuren bildet die Base wenig beständige Salze, welche grösserentheils in Alkohol und Aether löslich sind. Die Auflösungen zeigen entschieden saure Reaction.

In den Lösungen der Narcotinsalze entsteht auf Zusatz von *Kalilauge* ein weisser, pulveriger Niederschlag von Narcotin, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche bald hellgelb, alsdann röthlichgelb und bei langem Stehen roth wird. *Salpetersäurehaltige Schwefelsäure* (siehe Codeïn) erzeugt beim Erwärmen eine orangegelbe, dann mehr rothe Lösung; erhitzt man stärker, so entstehen vom Rande der Flüssigkeit aus blauviolette Streifen; beim beginnenden Verdampfen der Säure erscheint die Lösung intensiv violettroth. *Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure* löst das Narcotin grün, die Flüssigkeit wird rasch braungrün, gelb und zuletzt röthlichgelb.

Chlorwasser färbt die Lösung eines Narcotinsalzes gelblichgrün; auf Zusatz von Ammoniak wird diese Flüssigkeit gelbroth.

Jodsäure wird durch Narcotin nicht reducirt; durch *Eisenchlorid* entsteht keine Färbung.

Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$.

Das Narceïn bildet lange, seidenglänzende Krystallnadeln, welche bei 145° schmelzen und krystallinisch erstarren. In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem leicht löslich. Dasselbe gilt von seiner Löslichkeit in Alkohol. In Aether ist das Alkaloid unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure färbt Narceïn sofort braun, in einem Ueberschuss von Säure löst es sich zu einer hellgelben Flüssigkeit. Auf Zusatz von *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gewicht entsteht eine gelbe Lösung.

Erwärmt man Narceïn, bis ammoniakalische Dämpfe auftreten, und löst den Rückstand in Wasser, so entsteht auf Zusatz von *Eisenchlorid* eine schön blaue Färbung.

Jodlösung erzeugt zuerst einen braunen Niederschlag, welcher sich allmälich heller färbt und krystallinisch wird. Bringt man den Niederschlag auf ein Filter und wäscht mit Wasser aus, oder entfernt das freie Jod vorsichtig mit *Ammoniak*, so wird derselbe blau.

Eine verdünnte Auflösung von *Jod* in *Jodkalium* färbt das feste Narceïn blau, durch welches Verhalten sich dasselbe von allen andern Opiumalkaloiden unterscheidet. Ist das Narceïn in Auflösung, so versetzt man zuerst mit *Kaliumzinkjodid* und fügt alsdann einen Tropfen *Jodlösung* hinzu. Auf diese Art lässt sich noch ein Theil in 2500 Theilen Wasser nachweisen.

Uebergiesst man Narceïn mit *Chlorwasser* und fügt, unter Umrühren, einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht eine tief blutrothe Färbung, welche auf erneutem Zusatz von Ammoniak oder durch Erwärmen nicht verschwindet (Vogel). Tannin verhält sich ebenso (Neubauer).

Kaliumbichromat bringt in der sauren Auflösung des Narceïns zuerst keine Veränderung hervor; nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag von deutlich krystallinischer Beschaffenheit.

Alkaloide der Strychnosarten.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Das Strychnin krystallisirt aus den Lösungen in Chloroform, Benzol oder Amylalkohol als weisse, glänzende rhombische Säulen. Wasser, absoluter Alkohol und Aether lösen es kaum, während Weingeist von 0,863 spec. Gewicht in der Siedhitze 10 Proc. aufnimmt. Verdünnte Säuren lösen das Alkaloid leicht, damit krystallisirbare Salze bildend, welche in Wasser löslich sind. Die wässerigen Salzlösungen reagiren stark alkalisch und besitzen einen intensiv bitteren Geschmack. Auf Zusatz von *Kalilauge* entsteht in den Lösungen derselben ein weisser Niederschlag von Strychnin, im Ueberschuss unlöslich. Das Alkaloid lässt sich unzersetzt sublimiren.

Löst man eine geringe Menge von Strychnin in *concentrirter Schwefelsäure,* setzt *Ceroxyduloxyd* hinzu[1]) und rührt mit einem Glasstabe um, so entsteht eine schön blaue Lösung, welche allmälich in's Violette übergeht und schliesslich dauernd kirschroth wird. (Sonnenschein.)

Bringt man in die Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure einen kleinen Krystall von *Kaliumbichromat* (oder andere Oxydationsmittel: Kaliumpermanganat, Ferridcyankalium, Bleisuperoxyd), so bilden sich beim Neigen der Flüssigkeit, von dem Krystall aus, blauviolette Streifen; die blaue Lösung geht allmälich durch Violett in Kirschroth über und wird schliesslich wieder farblos. Morphin beeinträchtigt oder verhindert die Reaction.

Nach Flückiger bleibt die ursprüngliche Färbung längere Zeit bestehen, wenn man 0,01 g Kaliumbichromat in 5 ccm Wasser löst und 8 ccm Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84

---

[1]) Zur Darstellung von Ceroxyduloxyd suspendirt man frischgefälltes Cerhydroxydul in Kalilauge und leitet, unter Umrühren der Flüssigkeit, so lange Chlorgas ein, bis das weisse Hydroxyd in das braungelbe Oxyduloxyd übergegangen ist. Dieses wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

hinzufügt. Nach Abkühlen der Mischung befeuchtet man die auf Strychnin zu prüfende Substanz mit einem Tropfen dieser Mischung, oder man gibt die concentrirte Lösung des Strychninsalzes zu der Chromatlösung hinzu, in der Art, dass beide Flüssigkeiten sich nicht mischen.

Zur Nachweisung von Strychnin neben Morphin fällt man die Lösung mit *Ferridcyankalium*, filtrirt den Niederschlag von ferridcyanwasserstoffsaurem Strychnin ab, wäscht aus, löst denselben, nach dem Trocknen, in concentrirter Schwefelsäure und prüft auf Strychnin.

In einer Auflösung von Strychnin in verdünnter Schwefelsäure erzeugt:

Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Nitroprussidnatrium eine lichtbraune, krystallinische Fällung.

Ferridcyankalium einen grünlichgelben, krystallinischen Niederschlag.

Chlorwasser, selbst in sehr verdünnten Auflösungen, eine weisse Fällung, in Ammoniak löslich.

Gerbsäure einen weissen, dichten Niederschlag, in Chlorwasserstoffsäure löslich.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$.

Brucin krystallisirt in schiefen, vierseitigen, durchsichtigen Säulen. Aus der Lösung in Benzol, Alkohol und Amylalkohol scheidet sich dasselbe amorph aus. In kaltem Wasser ist es schwer (1 Theil Brucin erfordert 850 Theile Wasser), in kochendem Wasser leichter löslich (1 : 500). Alkohol und Amylalkohol lösen es leicht, während es in Aether unlöslich ist.

In verdünnten Säuren ist das Alkaloid leicht löslich, es bildet damit krystallisirbare Salze, welche von Wasser aufgenommen werden. *Kalilauge* fällt aus den Lösungen derselben einen weissen Niederschlag von Brucin, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Brucin lässt sich, wie das Strychnin, unzersetzt sublimiren.

Durch Auflösen der Base in *salpetersäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure* (siehe S. 167), erhält man eine intensiv rothgefärbte Flüssigkeit. Löst man Brucin in reiner *concentrirter Schwefelsäure* und fügt *Ceroxyduloxyd* hinzu, so entsteht sofort eine orangegelbe Flüssigkeit, welche nach und nach hellgelb wird.

Wird die schwefelsaure Lösung der Base unter einer Glasglocke der Einwirkung von *Bromdampf* ausgesetzt, so färbt sich dieselbe am Rande braun und nach 24 Stunden gelbbraun.

Versetzt man eine farblose Brucinlösung mit *verdünnter Schwefelsäure,* fügt gepulverten *Braunstein* hinzu, lässt diesen unter Umrühren der Flüssigkeit mehrere Stunden einwirken und filtrirt, so ist das Filtrat, je nach der Menge von Brucin gelblichroth bis blutroth gefärbt. *Pikrinsäure* erzeugt in der filtrirten Lösung eine gelbliche, amorphe Fällung; *Kaliumbichromat* (bei Abwesenheit von Strychnin) keine Fällung. Kocht man das Filtrat mit *concentrirter Salpetersäure* und fügt zu der erhaltenen gelben Flüssigkeit Zinnchlorür, so färbt sich dieselbe violettroth.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 löst das Brucin oder seine Verbindungen zu einer blutrothen Flüssigkeit, welche bald gelbroth und beim Erwärmen gelb wird. Versetzt man dieselbe mit *Zinnchlorid* oder *Schwefelammonium,* so geht die gelbe Farbe der Lösung in eine intensiv rothviolette über.

Wird eine kleine Menge Brucin auf ein Objectivglas mit verdünnter Auflösung von *Kaliumbichromat* zusammengebracht, so beobachtet man unter dem Mikroskop die Entstehung hochgelber, säulenförmiger Krystalle, welche oft sternförmig übereinander gelagert auftreten.

Versetzt man die Lösung von Brucin mit *Chlorwasser,* oder leitet man *Chlorgas* ein, so entsteht eine schön rosenroth gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von *Ammoniak* gelbbraun wird.

Ferridcyankalium fällt aus Brucinsalzlösungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Zur Trennung des Strychnins von Brucin behandelt man

die Alkaloide mit *absolutem Alkohol,* worin sich das letzere löst, während das Strychnin ungelöst zurückbleibt.

Alkaloide der Chinaarten.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Das Chinin scheidet sich aus den Auflösungen in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Amylalkohol amorph, aus der Lösung in Petroleumäther dagegen krystallinisch ab. Kaltes Wasser löst dasselbe schwer, in der Siedhitze ist es leichter löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch und haben stark bitteren Geschmack. Mit Säuren bildet das Alkaloid Salze, von denen die neutralen krystallisirbar und in Wasser schwer löslich sind, während die sauren Salze leicht auflöslich sind.

Kalilauge fällt aus den Lösungen der Chininsalze die Base als weisses Pulver aus, im Ueberschuss des Fällungsmittels sehr schwer löslich. In verdünnten Auflösungen entsteht keine Fällung.

Versetzt man die Auflösung eines Chininsalzes mit *Chlorwasser* und alsdann mit *Ammoniak*, so entsteht ein grüner flockiger Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Ammoniak smaragdgrün auflöst. Neutralisirt man diese Flüssigkeit mit einer Säure, so wird dieselbe blau, durch einen Ueberschuss violett oder roth. Ammoniak stellt die ursprüngliche Färbung wieder her.

Wird zu der mit Chlorwasser versetzten Chininlösung *Ferrocyankalium* und *Ammoniak* zugesetzt, so entsteht eine dunkelroth gefärbte Lösung.

Chinin scheidet aus der *Ueberjodsäure* Jod aus, welch' letzteres durch Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nachgewiesen werden kann.

Gerbsäure fällt aus den wässerigen Lösungen der Chininsalze einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenballt.

Conchinin (Chinidin) $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Das Conchinin krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in glänzenden, vierseitigen Prismen. In Wasser ist dasselbe schwer löslich (1 Theil in 2000 Theilen Wasser), absoluter Alkohol und Aether lösen es leicht. Die Lösungen reagiren schwach alkalisch und besitzen einen bitteren Geschmack. Mit Säuren bildet das Conchinin neutrale und saure Salze, welche grösserentheils gut krystallisirbar sind.

Gegen Reagentien verhält sich das Conchinin wie das Chinin. Von diesem, sowie von allen anderen Chinaalkaloiden, unterscheidet es sich dadurch, dass in seinen neutralen Lösungen, auf Zusatz von *Jodkalium,* ein weisser, pulveriger Niederschlag entsteht.

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$.

Das Cinchonin bildet entweder wasserhelle, glänzende Prismen, oder feine, weisse Nadeln, oder durch Fällung aus concentrirten Lösungen erhalten, ein lockeres weisses Pulver. In Alkohol ist dasselbe ziemlich leicht, in Aether bedeutend schwerer löslich als Chinin, in Wasser kaum löslich. Aus der Lösung in heissem Benzol scheidet sich das Alkaloid beim Erkalten wieder aus. Mit Säuren bildet dasselbe gut krystallisirbare Salze, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether unlöslich sind.

Kalilauge fällt aus den Lösungen derselben der Cinchonin als lockeres weisses Pulver aus. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Bringt man eine neutrale Cinchoninlösung auf ein Objectivglas und fügt *Ferrocyankalium* hinzu, so entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher beim Erwärmen in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder auflöst. Wird alsdann diese Flüssigkeit unter dem Mikroskop beobachtet, so nimmt man beim Erkalten derselben die Ausscheidung goldgelber Schüppchen oder Nadeln wahr.

Von Chinin und Conchinin unterscheidet sich das Cinchonin dadurch, dass durch Zusatz von *Chlorwasser* und *Ammo-*

niak ein weisser, in letzterem Reagens unlöslicher Niederschlag entsteht.

Die Reaction mit *Chlorwasser, Ferrocyankalium* und *Ammoniak* tritt ebenfalls nicht ein.

Zur Trennung des Cinchonins von Chinin und Conchinin behandelt man die Alkaloide mit Aether, in welchem ersteres sehr schwer auflöslich ist.

Aconitin $C_{33}H_{43}NO_{12}$.

Alkaloid des Eisenhuts. Das Aconitin bildet ein farb- und geruchloses Pulver oder eine glasglänzende, amorphe Masse, von stark bitterem Geschmack. Bei 80° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten glasartig. In Wasser und Petroleumäther ist es kaum löslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Mit Säuren entstehen Salze, welche grösserentheils schwer krystallisiren und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Alkaloid mit gelbbrauner Farbe, auf Zusatz von *Salpetersäure* wird die Lösung hellgelb.

Löst man Aconitin in wässeriger *Phosphorsäure* und dampft diese Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig ein, so entsteht eine violette Färbung. Diese Reaction hat das Aconitin mit dem Digitalin gemein; von diesem unterscheidet es sich dadurch, dass wenn man auf die schwefelsaure Digitalinlösung *Bromdämpfe* einwirken lässt, dieselbe schön violettroth gefärbt wird, während ersteres, auf gleiche Art behandelt, rothbraun wird.

Veratrin $C_{37}H_{53}NO_{11}$.

Alkaloid der weissen Niesswurzel. Das Veratrin ist weiss, krystallisirt aus den Lösungen in Alkohol und Aether in farblosen Prismen, welche an der Luft porzellanartig werden. In Wasser ist dasselbe gar nicht löslich, schwer löslich in Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol und Aether, in Alkohol leicht löslich. Bei 115° schmilzt es zu einer harzartigen Masse,

stärker erhitzt sublimirt es unzersetzt und theilweise krystallinisch. Die Salze des Veratrins sind in Wasser löslich und grösserentheils schwer krystallisirbar. *Kalilauge* scheidet aus diesen Lösungen das Alkaloid als weissen, flockigen Niederschlag aus, im Ueberschuss unlöslich.

In *concentrirter Schwefelsäure* löst sich dasselbe mit schön gelber Farbe auf, welche Färbung nach mehreren Minuten durch Rothgelb in Blutroth und schliesslich in Carminroth übergeht. Letztere Nuance hält mehrere Stunden an und verschwindet dann allmälich. Fügt man zu der frischen schwefelsauren Lösung einige Tropfen *Bromwasser,* so tritt die Purpurfarbe sofort ein.

Concentrirte Schwefelsäure, welche *Natriummolybdat* gelöst enthält (S. 165), erzeugt zuerst eine gelbe Lösung, welche bald dauernd kirschroth wird.

Vermischt man eine Spur Veratrin mit einer geringen Menge *Rohrzucker* (die vierfache Menge der angewandten Substanz ist ausreichend), fügt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und verreibt das Gemenge, so entsteht nach und nach eine dunkelgrüne Färbung, welche schliesslich in tiefes Blau übergeht.

Die Reaction gelingt besonders schön, wenn man die auf einem Uhrglase befindliche Mischung hin- und herbewegt, so dass das Glas in möglichst dünner Schicht mit Flüssigkeit überzogen ist. Die blaue Färbung bleibt einige Stunden constant und geht dann durch Röthlich in schmutzig Braun über. (Weppen).

Löst man Veratrin in concentrirter *Chlorwasserstoffsäure* und erwärmt die Flüssigkeit einige Zeit, so geht die ursprünglich farblose Lösung allmälich in eine intensiv rothe über.

Auf Zusatz von *Ceroxyduloxyd* zu der schwefelsauren Lösung entsteht eine röthlichbraune Färbung.

Colchicin $C_{22}H_{25}NO_6$.

Alkaloid der Herbstzeitlose. Das Colchicin bildet eine gelblichweise, gummiartige Masse, welche sich beim Reiben

harzartig zusammenballt. Bei 130° erweicht dasselbe und schmilzt bei 140° zu einer braunen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten glasartig erstarrt. In Wasser ist es langsam, jedoch in jedem Verhältniss löslich; Alkohol, Benzol, Amylalkohol und Chloroform lösen es leicht.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das Colchicin, unter Abscheidung eines grünlichbraunen Harzes, in krystallisirbares Colchiceïn übergeführt.

Concentrirte Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht färbt das Colchicin violett; rauchende Salpetersäure bewirkt eine blauviolette Färbung, welche in Braungrün und schliesslich in Gelb übergeht. Verdünnt man die violette Lösung mit Wasser, so wird dieselbe gelb und geht, beim Uebersättigen mit Natronlauge, in Orangeroth oder Orangegelb über.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit intensiv gelber Farbe auf, beim Erhitzen roth werdend. Schwefelsäure, welche eine Spur Salpetersäure enthält, löst das Colchicin mit gelbgrüner Farbe, die durch Grün, Blaugrün, Blau, Violett, Weinroth in Gelb übergeht. Auf Zusatz von Natronlauge zu der gelben Lösung entsteht eine rothe Färbung, welche nicht verschwindet.

Goldchlorid erzeugt in concentrirten Colchicinlösungen einen weisslichgelben Niederschlag. In verdünnten Lösungen entsteht allmälich eine Trübung, nach einiger Zeit erfolgt Ausscheidung gelber Flocken, und nach längerem Stehen wird metallisches Gold abgeschieden.

Quecksilberchlorid bringt eine Trübung hervor; auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein citronengelber Niederschlag.

Pikrinsäure, *Kaliumcadmium-* und *Kaliumquecksilberjodid* erzeugen keine Fällung.

Chlorwasser bringt eine gelbe Fällung hervor, welche sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$.

Alkaloid der Tollkirsche. Das Atropin bildet glänzende, spiessige Krystalle, welche bei 115—115,5° schmelzen und beim

langsamen Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Erhitzt man dasselbe bis 140°, so wird es unzersetzt verflüchtigt. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (in 300 Thln.), kochendes Wasser löst es leichter (1 : 60). Alkohol, Chloroform, Amylalkohol lösen das Atropin leicht, während es von Aether schwerer aufgenommen wird. Die Lösungen reagiren alkalisch und haben einen stark bitteren Geschmack. Mit Säuren bildet dasselbe Salze, welche meist schwer krystallisirbar sind. Diese sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast gar nicht löslich. Aus concentrirten Lösungen wird das Atropin auf Zusatz von *Kalilauge* theilweise ausgeschieden. Der Niederschlag ist in überschüssigem Reagens, sowie in Wasser auflöslich.

Besondere charakteristische Reactionen existiren für das Atropin nicht. Eigenthümlich ist die Eigenschaft desselben, die Pupille für einige Zeit stark zu erweitern. Dieselbe Erscheinung ruft auch das Hyoscyamin hervor, jedoch mit dem Unterschiede, dass bei letzterem die Wirkung später eintritt und nachhaltiger ist.

Beim Erwärmen von Atropin mit *concentrirter Schwefelsäure* entwickelt sich der Geruch nach Orangeblüthen. Erhitzt man einige Tropfen *concentrirte Schwefelsäure* auf Zusatz einiger kleinen Krystalle von *Ammoniummolybdat* und fügt alsdann Atropin zu der Mischung, so entwickelt sich ein angenehmer Geruch, welcher an Bittermandelöl erinnert.

Goldchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eines Atropinsalzes einen gelben Niederschlag, der allmälich krystallinisch wird.

Leitet man in eine concentrirte, alkoholische Atropinlösung *Cyangas*, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun.

Piperin $C_{17}H_{19}NO_3$.

Alkaloid des schwarzen und weissen Pfeffers. Das Piperin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, vierseitigen Prismen, Im reinen Zustande ist dasselbe fast geschmacklos und zeigt keine alkalische Reaction. Bei 100° schmilzt es zu einem gelb-

lichen Oel und erstarrt beim Erkalten harzartig; bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. In Alkohol ist es ziemlich leicht, in Aether schwer und in Wasser gar nicht löslich. Das Piperin ist eine schwache Base, welche von verdünnten Säuren kaum gelöst wird.

Piperin wird von *concentrirter Schwefelsäure* mit gelber Farbe gelöst, welche bald in dunkelbraun und nach 20 Stunden in grünbraun übergeht. (Dragendorff.) Nach anderen Angaben (Sonnenschein) färbt dasselbe die Schwefelsäure blutroth, welche Lösung auf Zusatz von *Ceroxyduloxyd* dunkelbraun bis schwarz wird.

Anhang.

Digitalin.

Das Digitalin, welches, streng genommen, nicht zu den Alkaloiden gehört, bezüglich seiner Eigenschaften indess diesen nahe steht, bildet den wirksamen Bestandtheil des rothen Fingerhuts. Gewöhnlich stellt es eine weisse, amorphe Masse dar, kann aber auch als feine, seideglänzende Nadeln krystallinisch erhalten werden. Dasselbe zeigt vollständig neutrale Reaction und besitzt einen intensiv bitteren Geschmack, welcher sich indess, seiner Schwerlöslichkeit wegen, nur langsam entwickelt. Bei 180° färbt es sich ohne zu schmelzen und wird bei 200° zersetzt. In Chloroform und Alkohol ist dasselbe leicht, in Wasser und besonders in Aether schwer löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Digitalin langsam zu einer braun gefärbten Flüssigkeit auf, welche bald röthlichbraun, nach einigen Stunden dunkelbraun und nach langem Stehen (etwa 15 Stunden) dunkelkirschroth wird. Setzt man die schwefelsaure Lösung unter einer Glasglocke *Bromdämpfen* aus, so wird dieselbe schön violettroth, welche Färbung lange anhält. (Siehe Brucin.)

Die Reaction tritt noch schöner ein, wenn man die schwefelsaure Lösung nach und nach mit *Bromwasser* versetzt. Die

helle Purpurfarbe nimmt erst nach langer Zeit (etwa 24 Stunden) wieder ab. (Unterschied von Brucin.)

Wird Digitalin mit *verdünnter Schwefelsäure* gekocht, so zerfällt dasselbe in Digitaliretin und Zucker, welch' letzterer mittelst einer alkalischen *Kupferlösung* nachgewiesen werden kann.

Solanin $C_{42}H_{78}NO_{15}$.

Solanin bildet den giftigen Bestandtheil der Solanumarten. Aus der Lösung in Alkohol krystallisirt es in kleinen, perlmutterartig glänzenden, vierseitigen Prismen. Es schmilzt bei 235° und erstarrt amorph; stärker erhitzt lässt es sich sublimiren. In Wasser, Aether und Benzol ist es fast gar nicht löslich, dagegen leicht in Alkohol und heissem Amylalkohol. Die Lösungen haben alkalische Reaction und stark bitteren Geschmack.

Mit Säuren bildet dasselbe neutrale und saure Salze, von denen die neutralen Salze schwach sauer reagiren und in Wasser, sowie in Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit röthlichgelber Farbe, welche bei langem Stehen hellbraun wird. Setzt man die schwefelsaure Lösung *Bromdämpfen* aus, so wird dieselbe braun. Beim Hinzufügen von *Bromwasser* zu der schwefelsauren Lösung entstehen rothe Streifen, die Flüssigkeit bleibt längere Zeit röthlich und wird schliesslich durch Abscheidung brauner Flocken getrübt.

Eine Auflösung von *Jod* in *Wasser* wird auf Zusatz von Solaninlösung dunkel gefärbt.

Caffeïn $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$.

Im Kaffee und Thee. Dasselbe krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln; welche sehr biegsam und nur schwer pulverisirbar sind. Bei 120° verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 177°,8 und sublimirt bei 184°,7 unzersetzt. In Wasser, Benzol, Chloroform und Amylalkohol ist dasselbe leicht, in Alkohol und

Aether schwer löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch und schmecken schwach bitter. Mit Säuren verbindet sich das Caffeïn zu sauer reagirenden Salzen.

Verdampft man Caffeïn mit *Chlorwasser* zur Trockne, so entsteht eine rothbraune Masse, welche mit *Ammoniak* befeuchtet (am Besten mit Ammoniak angeblasen) purpurviolett wird. *Rauchende Salpetersäure* oder *Chlorwasserstoffsäure* auf Zusatz von *Kaliumchlorat* wirken wie Chlorwasser.

Fügt man zu einer Caffeïnlösung *Quecksilberchlorid,* so bleibt die Flüssigkeit vorerst klar; nach einigem Stehen scheiden sich grosse, nadelförmige Krystalle aus, welche sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure lösen.

Pikrotoxin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$.

Giftiger Bestandtheil der Kokkelskörner. Es krystallisirt in weissen, glänzenden, vierseitigen Säulchen oder Nadeln; aus gefärbten Flüssigkeiten schiesst es in verfilzten Fäden an, welche sich allmälich in Nadeln verwandeln. Dasselbe ist geruchlos, besitzt bitteren Geschmack und zeigt neutrale Reaction. In heissem Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aether schwer löslich. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es ebenfalls, aus welchen Lösungen es auf Zusatz einer verdünnten Säure wieder unzersetzt ausgeschieden wird.

Kalte *concentrirte Schwefelsäure* löst das Pikrotoxin mit schön goldgelber Farbe auf, welche Lösung durch eine Spur von *Kaliumbichromat* in Violett und schliesslich in Apfelgrün, durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure in Braun übergeht.

Mischt man Pikrotoxin mit dem dreifachen Gewichte an *Kaliumnitrat,* befeuchtet das Gemenge mit einigen Tropfen *concentrirter Schwefelsäure* und versetzt alsdann mit einem Ueberschuss an *Natronlauge,* so entsteht eine ziegelroth gefärbte Flüssigkeit.

Beim Erwärmen einer Lösung des Pikrotoxins mit *alkalischer Kupferlösung* (Fehling'sche Lösung) wird Kupferoxydul ausgeschieden.

Platin-, Gold- und *Quecksilberchlorid,* sowie *Ferridcyan-*

kalium, Pikrin-, *Phosphormolybdän-* und *Gerbsäure* fällen Pikrotoxinlösungen nicht.

Zur Nachweisung des Pikrotoxins in Bier (welches bisweilen durch Zusatz von Kokkelskörnern künstlich bitter gemacht wird), versetzt man dasselbe mit *Ammoniak* bis zur alkalischen Reaction, lässt den Niederschlag sich setzen und vermischt die klar abgegossene Flüssigkeit mit soviel concentrirter *Bleizuckerlösung*, bis kein Niederschlag mehr entseht. Hierdurch werden Dextrin, Zucker, Gummi etc. gefällt, während das Pikrotoxin gelöst bleibt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht denselben kurze Zeit mit heissem Alkohol aus und entfernt aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelblei wird filtrirt, das Filtrat bis zur Syrupdicke auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit *Aether* extrahirt. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man einen Rückstand, welcher die oben angeführten charakteristischen Reactionen des Pikrotoxins liefert.

Bezüglich der Auffindung des Pikrotxins in organischen Gemengen ist zu beachten, dass es durch Schütteln der sauren Lösungen mit Alkohol oder Amylalkohol in diese übergeht.

Aloïn $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$.

Das Aloïn, der Bitterstoff der Aloë, krystallisirt aus wässeriger Lösung in schwefelgelben Körnern, aus heissem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 100° erweichen. Es besitzt einen zuerst süsslichen und nachher bitteren Geschmack.

In kaltem Wasser ist dasselbe schwer, in kochendem Wasser leicht, sowie in Alkohol und Aether auflöslich. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit orangegelber Farbe.

Zur Nachweisung der Aloë in Liqueuren etc. benutzt man das Verhalten der in derselben vorkommenden Paracumarsäure gegen *Eisenchlorid*. Man verdampft im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in ammoniakhaltigem Wasser und kocht. Nach dem Erkalten wird mit Chlorwasser-

stoffsäure übersättigt, wobei der Geruch nach Aloë deutlich hervortritt. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, fällt das Filtrat heiss mit Bleiacetat, filtrirt, fällt den Ueberschuss an Blei durch verdünnte Schwefelsäure, filtrirt vom Bleisulfat ab und kocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand, welcher nunmehr die Paracumarsäure enthält, kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und die alkoholische Lösung durch Thierkohle entfärbt werden. Fügt man zu dieser Flüssigkeit eine bis zur Farblosigkeit verdünnte Lösung von Eisenchlorid, so entsteht die der Paracumarsäure eigenthümliche dunkelgoldgelbe Färbung.

Salicin $C_{13}H_{18}O_7$.

Bestandtheil der Rinden der Weiden- und Pappelarten, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen von bitterem Geschmack. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich.

Concentrirte Schwefelsäure färbt Salicin blutroth, wobei es sich harzartig zusammenballt und nicht gelöst wird.

Säuert man die wässerige Auflösung von Salicin mit *Chlorwasserstoffsäure* an und kocht, so wird dasselbe zersetzt; es bildet sich Zucker, und die Flüssigkeit trübt sich unter Ausscheidung von Saliretin. Versetzt man diese mit einigen Tropfen *Kaliumbichromat* und kocht, so färbt sich das Saliretin rosenroth, und es tritt gleichzeitig der Geruch nach salicyliger Säure auf.

Salpetersäure löst das Salicin ohne Färbung auf; beim Erhitzen entwickelt sich Untersalpetersäure, und die Flüssigkeit wird gelb gefärbt. Setzt man das Erhitzen so lange fort, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten, und fügt diese Flüssigkeit zu einer concentrirten Lösung von *Natriumacetat*, so wird dieselbe orangegelb gefärbt. Die Flüssigkeit besitzt die Eigenschaft, Wollfaser dauernd gelb zu färben.

Systematischer Gang zur Untersuchung von Lösungen, welche nur ein Alkaloid enthalten, mit Berücksichtigung von Digitalin, Pikrotoxin und Salicin.

Methode von Fresenius.

Man versetzt einen Theil der angesäuerten Lösung mit *Phosphormolybdänsäure.*

a) Es entsteht kein Niederschlag. (Digitalin, Pikrotoxin und Salicin.)

Man fügt zu einem Theil der ursprünglichen Lösung *Natronlauge* bis zur alkalischen Reaction, versetzt mit *alkalischer Kupferlösung* (Fehling'sche Lösung) und erwärmt.

α. Es wird Kupferoxydul ausgeschieden. Man prüft nach S. 182 auf Pikrotoxin.

β. Es wird kein Kupferoxydul ausgeschieden. Man prüft wie oben auf Salicin.

Zu einem anderen Theil der ursprünglichen Lösung fügt man *Gerbsäure.*

Es entsteht ein schmutzig weisser Niederschlag. Prüfung auf Digitalin nach S. 180.

b) Es entsteht durch Phosphormolybdänsäure ein Niederschlag.

Man versetzt einen Theil der ursprünglichen Lösung mit *Kalilauge*, bis dieselbe eben alkalisch reagirt, und lässt eine Zeit lang stehen.

Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so kann nur Atropin zugegen sein, welches nur aus concentrirten Lösungen durch Kalilauge gefällt wird. Man prüft daher nach S. 179 auf Atropin. Es entsteht ein Niederschlag. Man fügt soviel Kalilauge hinzu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.

α. Der Niederschlag verschwindet:

Morphin oder
Atropin.

Man prüft einen neuen Theil der ursprünglichen Lösung mit *Jodsäure.*

αα. Es erfolgt Jodausscheidung. Prüfung auf Morphin (S. 165).

ββ. Es erfolgt keine Jodausscheidung. Prüfung auf Atropin (S. 179).

β. Der Niederschlag verschwindet durch Kalilauge nicht:

Narcotin,
Chinin,
Cinchonin (Conchinin),
Strychnin,
Brucin,
Veratrin.

Man säuert die ursprüngliche Lösung mit einigen Tropfen *verdünnter Schwefelsäure* an, fügt eine gesättigte Lösung von *Natriumhydrocarbonat* hinzu, bis die Flüssigkeit neutralisirt ist, schüttelt stark und lässt dieselbe eine halbe Stunde lang stehen.

a) Es entsteht ein Niederschlag:

Narcotin,
Cinchonin (Chinin).

Man versetzt die ursprüngliche Lösung mit *Ammoniak* im Ueberschuss, fügt ein gleiches Volumen der Flüssigkeit an *Aether* hinzu und schüttelt.

α. Der entstandene Niederschlag ist in Aether auflöslich:

Narcotin oder
Chinin.

Auf Narcotin prüft man mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (S. 167), auf Chinin mit Chlorwasser (S. 174).

β. Der entstandene Niederschlag ist in Aether unlöslich:

Cinchonin.

Prüfung mit Ferrocyankalium nach S. 175.

b) Es entsteht durch Natriumhydrocarbonat kein Niederschlag:

Strychnin,
Brucin,
Veratrin (Chinin).

Man befeuchtet die ursprüngliche, feste Substanz mit *concentrirter Schwefelsäure.*

α. Es entsteht eine rosarothe Lösung, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure blutroth wird:

Brucin.

Weitere Prüfung nach S. 172.

β. Die schwefelsaure Lösung ist gelb und wird allmälich gelbroth, blutroth und schliesslich carminroth:

Veratrin.

Nähere Prüfung nach S. 177.

γ. Die schwefelsaure Lösung ist farblos. Man fügt zu derselben einen kleinen Krystall von Kaliumbichromat. Blaue Färbung:

Strychnin.

Nähere Prüfung nach S. 171. Bleibt die schwefelsaure Lösung auf Zusatz von Kaliumbichromat unverändert, so ist noch auf Chinin zu prüfen (S. 174).

Allgemeiner Untersuchungsgang zum Nachweis von Alkaloiden in organischen Massen.

Methode von Stas.

Liegen Organe zur Untersuchung vor, so werden dieselben zuerst möglichst zerkleinert; ist das Untersuchungsobject flüssig, so concentrirt man im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz. In beiden Fällen übergiesst man das Object mit etwa dem doppelten Gewicht an reinem Alkohol von etwa 95 Proc., fügt reine Weinsäure oder Oxalsäure hinzu bis zur stark sauren Reaction der Flüssigkeit (circa 0,5—2 g) und erwärmt die Mischung mehrere Stunden im Wasserbade. Diese Operation nimmt man zweckmässig in einem weithalsigen Kolben vor, welchen man mit einem Rückflusskühler versieht, so dass die entweichenden Dämpfe condensirt werden und wieder in den Kolben zurückfliessen. Nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeit wird filtrirt, der Rückstand mit starkem Alkohol gut ausgewaschen und das Filtrat im Wasserbade eingedampft. Hat man auf flüchtige Alkaloide Rücksicht zu nehmen, so nimmt man das Eindampfen in einer Porzellanschale vor und trägt Sorge, dass die Temperatur der einzudampfenden Flüssigkeit 30—35 ° C. nicht übersteigt. Sind flüchtige Alkaloide von der Untersuchung ausgeschlossen, so kann man die grösste Menge des Alkohols durch Destillation, unter Anwendung eines Kühlers, entfernen und den Rest der Flüssigkeit in einer Porzellanschale verdunsten. Den wässerigen Rückstand trennt man durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett etc., wäscht

letzteres mit kaltem Wasser aus und dampft das Filtrat fast vollständig im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand extrahirt man mit absolutem Alkohol, und zwar fügt man nach und nach und unter Umrühren davon hinzu, so lange noch ein Niederschlag erfolgt.

Die filtrirte alkoholische Lösung wird wiederum verdunstet, der bleibende Rückstand in wenig Wasser gelöst und nach und nach gepulvertes Natriumhydrocarbonat zugefügt, bis kein Aufbrausen von Kohlensäure mehr stattfindet. Diese Flüssigkeit bringt man in einen geeigneten engen, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Glascylinder, fügt das vier- bis sechsfache Volumen reinen Aether hinzu und schüttelt wiederholt. Bei Gegenwart von Alkaloiden gehen dieselben in den Aether über; man trennt mit Hülfe eines Scheidetrichters die ätherische Lösung von der wässerigen, bringt letztere wiederum in den Glascylinder und wiederholt die Extraction mit einer neuen Menge Aether. Die ätherische Lösung überlässt man in einem Uhrglase oder einer kleinen Glasschale der freiwilligen Verdunstung, wodurch die Alkaloide sich ausscheiden und nun der speciellen Prüfung unterworfen werden können. Ist der erhaltene Rückstand zur näheren Untersuchung nicht genügend rein, so lassen sich die vorhandenen färbenden Substanzen durch wiederholtes Schütteln der wässerigen, mit Oxal- oder Weinsäure angesäuerten Lösung mit Aether entfernen. Die ätherischen Auszüge werden wiederum mit dem Scheidetrichter von der wässerigen, sauren Lösung getrennt und das Extrahiren der letzteren mit Aether so lange wiederholt, als noch färbende Substanzen in denselben übergehen. Dann versetzt man die wässerige Lösung mit Natriumhydrocarbonat bis zur alkalischen Reaction und führt aus dieser Lösung die Alkaloide wieder in Aether über.

Bei Gegenwart von Colchicin, Digitalin und Pikrotoxin können, beim Behandeln der sauren wässerigen Lösung mit Aether, geringe Mengen dieser Körper in den Aether übergehen.

Methode von Dragendorff.

Das zu untersuchende Object wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser[1]) bei einer Temperatur zwischen 40—50° mehrfach extrahirt und die Auszüge filtrirt. Bei Gegenwart von Solanin, Colchicin und Digitalin ist zu beachten, dass diese durch Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser in der Wärme zerlegt werden können; in diesem Falle muss die Masse kalt extrahirt werden. In dem Filtrat wird die freie Säure theilweise durch Magnesia neutralisirt (die Flüssigkeit muss indess noch deutlich sauer reagiren) und alsdann die Lösung bis zur beginnenden Syrupdicke auf dem Wasserbade eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit dem vierfachen Volumen Alkohol und etwas verdünnter Schwefelsäure und digerirt 24 Stunden lang bei 30—40°. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen. Die alkoholischen Auszüge werden verdunstet, der wässerige Rückstand in eine Flasche gebracht und mit Petroleumäther bei 30—40° digerirt, indem der Inhalt der Flasche oftmals geschüttelt wird. Das Extrahiren mit Petroleumäther, welches so lange wiederholt wird, als derselbe noch etwas aufnimmt, hat den Zweck, färbende organische Stoffe möglichst zu entfernen. Bei Gegenwart von Piperin ist indess zu berücksichtigen, dass dieses in Aether übergeht. Zur Auffindung desselben trennt man den Aether mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit und verdunstet die ätherische Lösung.

Die mit Petroleumäther gereinigte, wässerige Lösung der Alkaloide wird mit *Benzol* versetzt und längere Zeit bei 40° digerirt. Hinterlässt dieses beim Verdunsten einen Rückstand, welcher auf Anwesenheit eines Alkaloids schliessen lässt, so behandelt man die wässerige Lösung so lange mit Benzol, als noch etwas aufgenommen wird. Die Auszüge werden vereinigt und langsam verdunstet. Der Rückstand kann ent-

---

[1]) Man zersetzt 100 ccm Wasser mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5).

halten: Colchicin, Digitalin, Caffeïn und Spuren von Veratrin.

Ein krystallinischer Rückstand (farblose Nadeln) deutet auf Caffeïn, welches durch sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak erkannt werden kann. Ist der Rückstand gelb gefärbt, so ist vorzüglich auf Colchicin Rücksicht zu nehmen. Dieses, sowie die anderen Alkaloide sind durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure resp. Schwefelsäure und Bromwasser (Digitalin) leicht zu erkennen.

Hat man Pikrotoxin und Salicin zu berücksichtigen, so wird nunmehr die wässerige Lösung der Alkaloide, nach der oben angegebenen Art, mit *Amylalkohol* ausgeschüttelt, wodurch diese, sowie ein Theil etwa vorhandenen Narcotins, in Lösung gehen. Die Auszüge werden verdunstet und der Rückstand, wie früher angegeben, auf diese Körper geprüft. Narcotin ist in verdünnter Essigsäure schwer löslich und kann durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure leicht erkannt werden (S. 169).

Hat man bei der Untersuchung auf Opiumalkaloide Rücksicht zu nehmen, so wird nach dem Behandeln mit Amylalkohol die saure, wässerige Lösung mit *Chloroform* ausgeschüttelt. In Auflösung gehen: Papaverin, Thebaïn, nebst kleinen Mengen von Narceïn und Brucin. Wird die Lösung nicht vorher mit Amylalkohol behandelt, so ist auch noch auf Narcotin und Veratrin Rücksicht zu nehmen. Hinterlässt die Lösung in Chloroform beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, so kann dieser aus Papaverin und Brucin bestehen. Amorph scheiden sich aus: Narcotin, Thebaïn, Narceïn, Veratrin.

Nach dem Extrahiren mit Chloroform wird die wässerige Lösung auf 40° erwärmt, mit *Petroleumäther* überschichtet, alsdann mit *Ammoniak* stark alkalisch gemacht und geschüttelt [1]). Nach dem Verdunsten bleiben zurück: Strychnin,

---

[1]) Es versteht sich von selbst, dass man zur vollständigen Entziehung eines Alkaloids aus den wässerigen Lösungen die Extraction mit Petroleumäther etc. mehrfach wiederholen muss.

Brucin, Chinin, Coniin, Nicotin, Papaverin (Veratrin).

Von diesen Alkaloiden sind flüssig und besitzen einen charakteristischen Geruch: Nicotin und Coniin. Durch Behandeln des Rückstandes mit destillirtem Wasser gehen dieselben in Lösung.

Beim Erkalten der warmen Petroleumätherlösung scheidet sich Chinin krystallinisch aus. Strychnin und Papaverin scheiden sich nur dann krystallinisch aus, wenn grössere Mengen dieser Körper gelöst waren.

Amorph bleiben nach dem Verdunsten zurück: Brucin und Veratrin.

Behandelt man den trockenen Alkaloidrückstand mit wasserfreiem Aether, so gehen Chinin, Papaverin und Veratrin in Lösung. Strychnin und Brucin können durch Behandeln mit absolutem Alkohol getrennt werden, in welchem Strychnin schwer löslich ist.

Die ammoniakalische, wässerige Alkaloidlösung wird bei derselben Temperatur (40—50°) mit *Benzol* behandelt. In Auflösung gehen: Chinidin, Cinchonin, Atropin, Aconitin, Codeïn.

Beim Verdunsten der Lösung in Benzol scheiden sich krystallinisch aus: Cinchonin, Atropin, Chinidin, Codeïn, Amorph wird ausgeschieden: Aconitin.

Nach der Extraction mit Benzol wird die ammoniakalische, wässerige Lösung der Alkaloide mit *verdünnter Schwefelsäure* angesäuert, auf 50—60° erwärmt, mit *Amylalkohol* überschichtet, alsdann mit *Ammoniak* auf's Neue alkalisch gemacht und die Flüssigkeit warm mit Amylalkohol geschüttelt. Aufgelöst werden: Morphin, Solanin und ein Theil des Narceïns. Lässt man die Lösung verdunsten, so wird das Morphin krystallinisch ausgeschieden, während sich Solanin beim Erkalten der Lösung gelatinös absetzt.

Die wässerige Lösung der Alkaloide kann nun noch den Rest von Narceïn, und wenn die Behandlung der wässerigen, sauren Lösung mit Benzol unterblieb, noch Digitalin enthalten. Man erhält diese Alkaloide durch Verdunsten der

Lösung bis zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit *Alkohol.* Sollte nach dem Verdunsten des letzteren das Alkaloid nicht rein genug zurückbleiben, so ist dasselbe aus wässeriger oder alkoholischer Lösung umzukrystallisiren.

Weitere organische Substanzen.

Schwefelkohlenstoff CS_2.

Der Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von eigenthümlichem, ätherartigen Geruch, welche bei 47° siedet. Spec. Gewicht 1,271 bei 15°. Derselbe ist leicht entzündbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefeliger Säure. In Wasser ist er unlöslich, leicht mischbar mit Alkohol und Aether. Versetzt man Schwefelkohlenstoff mit einer Auflösung von *Kaliumhydroxyd* in absolutem Alkohol, so bildet sich xanthogensaures Kalium, welches in farblosen Nadeln krystallisirt. Säuert man die Lösung dieses Salzes schwach mit Essigsäure an und fügt einige Tropfen *Kupfersulfatlösung* hinzu, so entsteht zuerst ein schwarzbraunes Oxydsalz, welches sich bald in citrongelbes xanthogensaures Kupferoxydul umwandelt.

Diese Reaction kann sehr gut zur Nachweisung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff dienen.

Lässt man eine ätherische oder alkoholische Auflösung von Schwefelkohlenstoff auf eine ätherische Lösung von *Triäthylphosphin* einwirken, so scheiden sich alsbald schön rothe, prismatische Krytsalle von Schwefelkohlenstofftriäthylphosphin aus. Ist die Schwefelkohlenstofflösung sehr verdünnt, so findet die Ausscheidung erst beim Verdunsten derselben statt.

Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Nachweisung von Schwefelkohlenstoff in Gasgemengen. Leitet man z. B. Leuchtgas in eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin, so werden beim Verdunsten der Lösung die oben erwähnten charakteristischen rothen Krystalle erhalten.

Harnstoff CON_2H_4.

Der Harnstoff krystallisirt in weissen, seideglänzenden, vierseitigen Prismen, oder bei gestörter oder zu schneller Krystallisation, in feinen, weissen Nadeln. Derselbe besitzt einen bitterlich kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Beim Erhitzen mit *Wasser* in zugeschmolzenen Röhren, sowie beim Kochen mit stärkeren Säuren oder Alkalien, zerfällt derselbe in Kohlensäure und Ammoniak. Erhitzt man eine alkoholische Harnstofflösung mit *Schwefelkohlenstoff*, so bildet sich Rhodanammonium und Kohlensäure.

Versetzt man eine Auflösung von Harnstoff mit *salpetriger Säure* oder mit einer Lösung von *Quecksilberoxydulnitrat* in *Salpetersäure*, so zerfällt derselbe in Wasser, Kohlensäure, Stickstoff und Ammoniak.

Kaliumpermanganat wirkt auf eine alkalische Harnstofflösung nicht ein; die chlorwasserstoffsaure Lösung wird, besonders beim Erwärmen, unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

Fügt man zu einer concentrirten Auflösung von Harnstoff *Salpetersäure*, welche keine salpetrige Säure enthalten darf, so bildet sich Harnstoffnitrat, welches sich allmälich in weissen, glänzenden Blättchen oder Schuppen ausscheidet. *Oxalsäure* verhält sich ähnlich wie die Salpetersäure. Aus der concentrirten Auflösung fällt das Harnstoffoxalat in dünnen Blättchen oder Prismen.

Wird eine alkalisch gemachte Harnstofflösung mit einer Lösung von *Quecksilberoxydnitrat* versetzt, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag von Quecksilberoxyd-Harnstoff ($2HgO,CH_4N_2O$).

Zur Nachweisung des Harnstoffs im Harn dampft man denselben im Wasserbade zur Syrupdicke ein und extrahirt den Rückstand mehrmals mit Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt der Harnstoff gewöhnlich mehr oder weniger

gefärbt zurück. Durch Behandeln mit Salpetersäure oder Oxalsäure kann man denselben alsdann in die oben beschriebenen Verbindungen überführen. Ist nur wenig Harnstoff vorhanden, so beobachtet man die Krystallbildung am Besten unter dem Mikroskop. Das Harnstoffnitrat scheidet sich meist in sechsseitigen Tafeln aus, welche dachziegelförmig übereinander gelagert sind.

Ist die auf Harnstoff zu prüfende Flüssigkeit albuminhaltig, so muss das Eiweiss durch Kochen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung vorher ausgefällt werden.

Methylalkohol. Holzgeist CH_3OH.

Farblose, bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Sein spec. Gewicht beträgt bei 0° 0,814, bei 20° 0,798. Er siedet bei 65,5 °. Wird ein über gebranntem Kalk destillirter Holzgeist mit entwärmtem gepulvertem *Chlorcalcium* versetzt, so entsteht, unter starker Wärmeentwickelung, eine in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Verbindung ($CaCl_2 + 2CH_4O$). Trennt man die Krystalle von der überstehenden Flüssigkeit und destillirt die trockene Verbindung auf Zusatz von Wasser, so geht Methylalkohol über. Um hieraus reinen Methylalkohol zu erhalten, mischt man denselben mit dem gleichen Gewicht *concentrirter Schwefelsäure* und 2 Theilen *Kaliumhydrooxalat* (Kleesalz) und erhitzt in einer Retorte. Es bildet sich Methyloxalat, welches sich krystallinisch im Retortenhalse absetzt. Man destillirt so lange, als noch diese Verbindung übergeht, presst die Krystalle zwischen Fliesspapier ab und trocknet sie über Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit *Wasser* zerfällt das Methyloxalat in Oxalsäure und Methylalkohol.

Oxydirende Körper verwandeln den Methylalkohol in Ameisensäure. Dasselbe findet statt, wenn man Holzgeist mit *Natronkalk* gelinde erhitzt; es entweicht Wasserstoffgas, und der Rückstand enthält ein ameisensaures Salz.

Vom Aethylalkohol unterscheidet sich der Methylalkohol

vorzugsweise dadurch, dass letzterer, mit Jod und Kalilauge erwärmt, kein Jodoform erzeugt.

Bildung von Jodoform würde auf Beimengung von Aethylalkohol oder Aceton deuten. (Siehe Aethylalkohol.)

Mit concentrirter *Schwefelsäure* erwärmt, entsteht Methyläther (Unterschied von Aethylalkohol und Erkennung nebeneinander).

Aethylalkohol. Weingeist C_2H_5OH.

Der Aethylalkohol bildet eine wasserhelle, farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das spec. Gewicht des absoluten Alkohols beträgt bei 0° 0,806, bei 15° 0,794, der Siedepunkt liegt bei 78,4°. Mit Wasser vermischt sich derselbe in allen Verhältnissen, es tritt hierbei Contraction und Wärmeentwickelung ein.

Versetzt man Alkohol mit ungefähr dem gleichen Volumen *conc. Schwefelsäure*, so entsteht Aethylschwefelsäure; beim Erhitzen der Flüssigkeit bildet sich Aether.

$$C_2H_5(HO) + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4 + H_2O.$$

$$(C_2H_5)HSO_4 + C_2H_5(HO) = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4.$$

Wird Alkohol mit *Kaliumbichromat* und *Schwefelsäure* der Destillation unterworfen, so lassen sich im Destillate Aldehyd und Essigsäure nachweisen.

$$3C_2H_5(HO) + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3C_2H_4O + K_2Cr_2(SO_4)_4 + 7H_2O.$$

$$3C_2H_5(HO) + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 3C_2H_4O_2 + 2K_2Cr_2(SO_4)_4 + 11H_2O.$$

Erwärmt man Alkohol auf Zusatz von *Natriumacetat* und *concentrirter Schwefelsäure*, so tritt der charakteristische Geruch nach Essigäther auf.

$$C_2H_5(HO) + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4 + H_2O.$$

$$(C_2H_5)HSO_4 + NaC_2H_3O_2 = (C_2H_5)C_2H_3O_2 + NaHSO_4.$$

Kleine Mengen von Alkohol in einer wässerigen Lösung können am Besten durch eine von Lieben angegebene Reaction, welche auf Bildung von Jodoform beruht, erkannt werden. Man erwärmt die Flüssigkeit in einem Probircylinder, trägt

einige Körnchen *Jod* ein und versetzt tropfenweise mit soviel Kalilauge, bis die Lösung farblos geworden ist. Bei nicht zu grosser Verdünnung findet sogleich eine Trübung statt, und das Jodoform fällt als citronengelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag aus [1]). Ein Ueberschuss von Kali ist zu vermeiden, ebensowenig darf die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt werden, weil dann sowohl Alkohol, als auch Jodoform mit den Wasserdämpfen weggehen würden. Die Reaction findet auch bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch langsamer statt. Nach Hager verfährt man am zweckmässigsten auf die Art, dass man die zu prüfende Flüssigkeit mit 5—6 Tropfen einer Kalilösung von 10 Proc. Gehalt versetzt, auf 40—50° erwärmt und nun so lange unter Umrühren eine mit Jod gesättigte Lösung von Jodkalium hinzufügt, bis die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt ist. Der Ueberschuss von Jod wird durch Kalilauge, welche man mittelst eines Glasstabes tropfenweise zufügt, entfernt. Beim Stehen der Flüssigkeit setzt sich das Jodoform in gelblichen Krystallen ab.

Sind mit Wasser nicht mischbare Substanzen, z. B. Chloroform, auf Alkohol zu prüfen, so schüttelt man mit dem 5 bis 10fachen Volumen lauwarmen Wassers, giesst die Flüssigkeit auf ein benetztes Filter und prüft das klare, wässerige Filtrat.

Durch diese Reaction lässt sich noch 1 Theil Alkohol in 1000 Theilen Wasser leicht erkennen, doch tritt der Niederschlag oft erst nach einigen Stunden auf. Bei 2000facher Verdünnung muss man zur Abscheidung des Jodoforms über Nacht stehen lassen. Die Jodoformtheilchen finden sich bisweilen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend. Zur weiteren Prüfung bringt man dieselben unter das Mikroskop und beobachtet bei 300—400facher Vergrösserung, wobei die Jodoformkrystalle als sechsseitige Tafeln oder sechsstrahlige Sterne erscheinen.

Ausser Aethylalkohol geben indess noch eine Anzahl anderer Körper beim Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit Jod und Kalilauge Jodoform.

---

[1]) $C_2H_5(HO) + 8J + 6NaHO = CHJ_3 + 5NaJ + NaCHO_2 + 5H_2O$.

Als solche sind von Lieben folgende erkannt worden:

Aceton; es gibt in wässeriger Auflösung durch Behandeln mit Jod und Kalilauge eine reichliche Ausscheidung von Jodoform. Die Reaction scheint für diesen Körper noch empfindlicher zu sein, als für Aethylalkohol.

Aldehyd. Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und ist ebenfalls noch empfindlicher, als für Alkohol. Am Besten gelingt sie in sehr verdünnten Lösungen; wendet man concentrirte Auflösungen an, so wirkt die Kalilauge auf den Aldehyd verharzend ein, wodurch die Reaction beeinträchtigt wird.

Buttersäurealdehyd, Butylalkohol (aus Buttersäurealdehyd mit Natriumamalgam dargestellt), Butylalkohol (secundärer, aus Bichloräther), Caprylalkohol, Chinasäure, Meconsäure, Methylbenzoyl, Methylbutyrat, Milchsäure, Propionaldehyd, Propylalkohol (normaler), Terpentinöl in wässeriger Lösung.

Dagegen geben folgende Substanzen keine Jodoformreaction:

Aepfelsäure, Aethyläther, Aethylchlorür, Aethylenchlorür, Aethylenbromür, Ameisensäure, Amylalkohol, Anissäure, Benzoësäure, Benzaldehyd, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure, Chloralhydrat, Chlorkohlenstoff (CCl_4), Chloroform, Citronensäure, Essigsäure (zeigt dieselbe Jodoformbildung, so rührt dies von einem Gehalt an Aceton her), Glycerin, Glycol, Glycocoll, Harnsäure, Isaethionsäure, Korksäure, Leucin, Mannit, Methylalkohol, Oxalsäure, Phenol, Pikrinsäure, Salicin, Salicylsäure, Schleimsäure, Sebacylsäure, Schwefelkohlenstoff, Sorbin, Toluol, Traubensäure, Valeral, Valeriansäure, Weinsäure, Zimmtsäure.

Eine sehr geringe Jodoformbildung, die wahrscheinlich nur von Verunreinigungen des untersuchten Präparates herrührte, erhielt Lieben endlich bei folgenden Körpern:

Amylen, Benzol, Butylalkohol (Gährungs-), Dulcit, Fleischmilchsäure.

Kohlehydrate (Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Dextrin) geben nur geringe Niederschläge, so dass die Jodoformbildung nicht als Reaction auf diese Körper benutzt werden kann.

Zur Nachweisung des Alkohols im Harn kann diese Reaction nicht dienen, indem Lieben gefunden hat, dass bei der Destillation des Harns ein Körper in das Destillat übergeht, welcher ebenfalls Jodoform zu bilden im Stande ist.

Eine weitere Methode, um kleine Mengen von Alkohol nachzuweisen, besteht nach Carstanjen darin, dass man in die zu prüfende Flüssigkeit etwas *Platinschwarz* einträgt und unter gelindem Erwärmen (nicht über 40°) einige Zeit schüttelt. Es wird dann filtrirt, die jetzt Essigsäure enthaltende Flüssigkeit mit einigen Tropfen *Kalilauge* versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft und der trockene Rückstand mit etwas *Arsenigsäureanhydrid* in einem Glasröhrchen erhitzt, wobei der Geruch nach Kakodyloxyd (Arsendimethyloxyd) auftritt. (Siehe S. 10.)

Endlich können kleine Mengen von Alkohol in viel Wasser nach Berthelot mittelst *Benzoylchlorid* nachgewiesen werden. Man fügt etwas davon zu der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit und schüttelt. Ist Alkohol zugegen, so entsteht *Aethylbenzoat*, das sich in dem überschüssigen Benzoylchlorid, welches durch Wasser nur langsam zersetzt wird, auflöst. Schüttelt man jetzt mit einer Auflösung von *Kaliumcarbonat*, so wird das Benzoylchlorid sofort gelöst, während das Aethylbenzoat nur wenig angegriffen wird und mit seinem charakteristischen Geruch hervortritt.

Es lässt sich auf diese Weise noch 1 Theil Alkohol in 2500 Theilen Wasser erkennen.

Zur Nachweisung des Alkohols in ätherischen Oelen benutzt Puscher das *Fuchsin*, welches, bei Gegenwart von Alkohol, eine carminroth gefärbte Flüssigkeit erzeugt. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass einzelne ätherische Oele, z. B. Bittermandelöl, Nelkenöl, Senföl, selbst lösend auf Fuchsin einwirken, also auch ohne Alkoholgehalt eine carminroth gefärbte Flüssigkeit erzeugen.

Zur Prüfung des Aethylalkohols auf einen Gehalt an Methylalkohol kann, wie folgt, verfahren werden:

Man destillirt etwa 100 Gramm aus einer kleinen Retorte und fängt die zuerst übergehenden Dämpfe in einem abgekühlten Reagircylinder auf. Das Destillat versetzt man mit einigen Tropfen einer stark verdünnten *Quecksilberchloridlösung* und fügt dann *Kalilauge* im Ueberschuss hinzu. Es entsteht ein Niederschlag von Quecksilberoxyd, welcher sich bei Gegenwart von Holzgeist beim Umschütteln und Erwärmen wieder löst. Wird ein Theil der Flüssigkeit gekocht oder mit Essigsäure versetzt, so entsteht ein dickflockiger, gelblicher Niederschlag.

Anstatt Quecksilberchlorid kann man auch eine Auflösung von *Quecksilberjodid* in *Jodkalium*, welche mit Kalilauge versetzt wurde, benutzen.

Zweites Verfahren. Aethylalkohol gibt bei der Destillation mit *Kaliumbichromat* und *concentrirter Schwefelsäure* vorzugsweise Aldehyd und Essigsäure und nur Spuren von Ameisensäure, während bei der Destillation von Methylalkohol mit den ebengenannten Substanzen vorzüglich Ameisensäure gebildet wird. Um nun Aethylalkohol auf einen Gehalt an Methylalkohol zu untersuchen, wobei vorausgesetzt wird, dass nicht gleichzeitig flüchtige organische Säuren oder ätherische Oele zugegen sind, versetzt man mit concentrirter Schwefelsäure (etwa 25 Tropfen) und fügt circa 2 Gramm gepulvertes Kaliumbichromat hinzu. Man lässt die Mischung eine Viertelstunde lang stehen und destillirt etwa die Hälfte der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit ab. Das Destillat kann alsdann auf einen Gehalt an Ameisensäure geprüft werden.

Zur Prüfung des Alkohols auf einen Gehalt an Amylalkohol (Fuselöl) mischt man denselben mit einem gleichen Volumen Aether oder Chloroform und fügt zwei Volumen Wasser hinzu. Der Amylalkohol geht in den Aether bezw. in Chloroform über und bleibt nach dem Verdunsten desselben mit seinen charakteristischen Eigenschaften zurück.

Amylalkohol. Fuselöl $C_5H_{11}OH$.

Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, zum Husten reizenden Geruch und brennendem Geschmack. Auf Wasser öländlich schwimmend, löst er sich darin nur wenig, ertheilt demselben aber den Fuselgeruch in hohem Grade. Mischbar mit Alkohol und Aether, ebenso mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Amylalkohol unter Erhitzung mit rothbrauner Farbe gelöst, beim stärkeren Erhitzen entweicht Amylen, am Geruch erkennbar. Spec. Gewicht 0,818 bei 15°, Siedepunkt 132°. Der rohe Gährungs-Amylalkohol enthält noch die Alkohole der Radicale Aethyl, Propyl und Butyl.

Durch Oxydation mittelst *Kaliumbichromat* und *Schwefelsäure* wird der Amylalkohol in Valeriansäure umgewandelt. Man bringt in eine kleine tubulirte Retorte, deren Hals mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbunden ist, 5 Theile Kaliumbichromat und 4 Theile Wasser und setzt allmälich ein Gemisch von 1 Theil der zu prüfenden Flüssigkeit und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure hinzu. Es erfolgt zuerst Selbsterhitzung, nachher erhält man die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis sich im Halse der Retorte keine öligen Streifen von Valeral mehr zeigen, richtet sodann den Kühler abwärts und destillirt. Das Destillat, ein Gemenge von Valeriansäure mit valeriansaurem Amyl, wird mit Natriumcarbonat gesättigt, der sich ausscheidende Amyläther abgehoben und die Flüssigkeit abgedampft. Die Salzmasse übergiesst man dann mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht eines Gemenges von 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser. Die frei werdende Valeriansäure, welche sich leicht durch ihren Geruch zu erkennen gibt, scheidet sich als flüssige Schicht ab.

Destillirt man Amylalkohol auf Zusatz von *Natriumacetat* und *Schwefelsäure*, so geht Amylacetat über, welches sich durch seinen angenehmen Geruch nach Früchten auszeichnet. Dieser Geruch tritt besonders dann deutlich hervor, wenn man das Destillat mit Alkohol verdünnt.

Glycerin $C_3H_5(OH)_3$.

Farblose, krystallisirbare, syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,265, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Die wässerigen Auflösungen besitzen einen angenehmen, süssen Geschmack.

Mit *Kaliumhydrosulfat*, *concentrirter Schwefelsäure* oder *Phosphorsäureanhydrid* erhitzt, gibt es Acroleïn und Acrylsäure. Ersteres lässt sich durch seinen charakteristischen unerträglichen Geruch leicht erkennen.

Eine empfindliche und charakteristische Reaction auf Glycerin beruht auf Bildung des Glycereïns ($C_9H_{10}O_2$). Mischt man in einem trockenen Reagircylinder einige Tropfen Glycerin mit einigen Tropfen flüssigen Phenols und einer gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure und erhitzt nach und nach bis auf circa 120°, so entsteht in der harzartigen Schmelze eine braungelbe feste Masse. Fügt man nach dem Erkalten etwas Wasser und wenige Tropfen Ammoniak hinzu, so löst sich die braungelbe Masse mit carminrother Farbe auf. (Reichl.)

Diese Reaction ist bei Gegenwart von Zucker oder organischen Säuren, welche sich unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzen, nicht anwendbar, da die entstehenden Zersetzungsproducte, welche sich mit mehr oder weniger dunkelbrauner Farbe lösen, die Farbe der Glycereïnlösung verdecken. Für solche Fälle empfiehlt Donath eine Quantität von zerfallenem Kalk und ebensoviel Seesand zu der zu prüfenden Flüssigkeit hinzuzufügen und im Wasserbade bis zur Syrupdicke einzudampfen. Der Rückstand wird nach dem Erkalten pulverisirt und mit circa 100 ccm einer Mischung von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether extrahirt. Die alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten das Glycerin genügend rein, um die erwähnte Reaction anstellen zu können.

Zur Nachweisung von Glycerin in gegohrenen Flüssigkeiten (Wein etc.) würde man in ähnlicher Art zu verfahren haben.

Zur Prüfung des Glycerins auf einen Gehalt an Buttersäure versetzt man die Substanz mit einem Gemisch von *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure*, wodurch Buttersäureäther gebildet wird, welcher sich durch seinen charakteristischen Geruch nach Ananas zu erkennen gibt.

Um Glycerin auf einen Gehalt an Rohrzucker zu untersuchen, giesst Kràl concentrirte Schwefelsäure in ein Reagirglas und fügt von der zu prüfenden Substanz mit der Vorsicht hinzu, dass keine Vermischung der beiden Flüssigkeiten eintritt. Ist Zucker vorhanden, so bildet sich nach längerem Stehen an den Berührungspunkten der beiden Flüssigkeiten eine immer intensiver auftretende Bräunung. Hager wendet zu demselben Zwecke (auch zur Prüfung auf Dextrin und Gummi) *Ammoniummolybdat* und *Salpetersäure* an. Man verdünnt die zu prüfende Glycerinflüssigkeit mit Wasser, fügt etwas Ammoniummolybdat (0,03—0,04 Gramm) und einige Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzu. Reines Glycerin bleibt beim Kochen, nach Zusatz dieser Substanzen, vollständig unverändert, während bei Anwesenheit von Dextrin etc. eine mehr oder weniger intensive blaue Färbung entsteht.

Nitroglycerin $C_3H_5(NO_3)_3$.

Das Nitroglycerin bildet eine gelbliche, ölartige, süsslich schmeckende Flüssigkeit, welche in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser unlöslich ist. Dasselbe ist nicht sehr beständig, es zersetzt sich allmälich in Glycerinsäure und Oxalsäure. Durch plötzliches Erhitzen, sowie durch Stoss oder Schlag, tritt unter heftiger Explosion Zersetzung ein.

Kocht man Nitroglycerin mit *Kalilauge,* so zerfällt es in Glycerin und Kaliumnitrat.

Leitet man durch die Auflösung längere Zeit *Schwefelwasserstoffgas* und erwärmt gelinde, so geht das Nitroglycerin in Glycerin über.

Bringt man die Lösung auf ein Uhrglas, vermischt unter Umrühren mit einigen Tropfen *Anilin*, dampft alsdann im Wasserbade soweit ab, bis die ölartigen Streifen des Anilins

sichtbar werden, so erhält man nach Hinzufügen eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure, sofort eine purpurroth gefärbte Flüssigkeit, welche, beim Verdünnen mit Wasser, augenblicklich in Dunkelgrün übergeht. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn das Anilin durch Brucin ersetzt wird. Es ist selbstverständlich, dass bei Anstellung dieser Reaction weder Salpetersäure noch Nitrate in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorhanden sein dürfen.

Zur Auffindung des Nitroglycerins in Gemengen kann man dasselbe durch Chloroform oder Aether ausziehen und diese Auszüge, wie oben angeführt, untersuchen.

Aether. Aethyläther $C_4H_{10}O$.

Farblose, dünne und flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche leicht entzündbar ist und mit leuchtender Flamme brennt. Auf Wasser schwimmt derselbe, und es tritt nur dann Mischung ein, wenn auf 1 Volumtheil Aether wenigstens 9 Volumtheile Wasser kommen. Ist weniger Wasser erforderlich, so deutet dies auf einen Gehalt an Alkohol. Siedepunkt 35,5°; spec. Gewicht 0,713 bei 20°.

Zur Erkennung des Aethers dient hauptsächlich dessen Geruch, welcher sehr charakteristisch ist und die kleinsten Mengen verräth.

Der gewöhnliche Aether enthält meist Alkohol und Wasser. Zur Erkennung dieser schüttelt man denselben mit trockener, gepulverter Gerbsäure. Ist der Aether rein, so bleibt letztere unverändert, während bei Anwesenheit jener Körper die Gerbsäure feucht wird und sich zu kleinen Klümpchen vereinigt.

Statt Gerbsäure kann man auch trockenes *phenylsaures Kalium* anwenden, welches sich in wasserhaltigem Aether theilweise löst, während der ungelöste Theil nach einiger Zeit eine rothbraune Farbe annimmt. Auf diese Weise lassen sich noch 2,5 Theile Wasser in 1000 Theilen Aether erkennen.

Zur Nachweisung eines Alkoholgehaltes schüttelt man den Aether mit Wasser und prüft die wässerige Lösung mit Jod und Kalilauge (siehe Aethylalkohol S. 196).

Acetaldehyd. Essigsäurealdehyd C_2H_4O.

Bildet eine farblose, wasserhelle, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, betäubenden Geruch; mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Spec. Gew. 0,8009 bei 0°, Siedepunkt 28,8°. In Berührung mit oxydirenden Substanzen geht der Acetaldehyd leicht in Essigsäure über.

Leitet man den Dampf desselben über glühenden *Natronkalk,* so wird unter Entwickelung von Wasserstoffgas Natriumacetat gebildet.

Mit *Ammoniak* verbindet sich der Essigsäurealdehyd direct zu Aldehydammoniak. Dieses stellt farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Rhomboëder dar von eigenthümlichem, ammoniakalisch-terpentinartigen Geruch. Man erhält die Verbindung leicht in deutlich ausgebildeten Krystallen, wenn man in ein Gemisch von Aldehyd und Aether Ammoniakgas einleitet und die Lösung einige Tage stehen lässt.

Schüttelt man Acetaldehyd mit einer Lösung von *Natriumhydrosulfit* (saurem schwefeligsauren Natrium), so gesteht das Ganze zu einem Brei von krystallisirtem Aldehydnatriumhydrosulfit, welches in Wasser löslich ist und auf Zusatz von Alkalien oder Säuren unter Ausscheidung des Aldehyds zerlegt wird.

Fügt man zu einer aldehydhaltigen Flüssigkeit *Silbernitrat* und einige Tropfen *Ammoniak,* so wird der Aldehyd, unter Reduction des Silbers, oxydirt. Das reducirte Metall setzt sich hierbei als spiegelnde Fläche an die Glaswand ab.

Erwärmt man die wässerige oder alkoholische Lösung des Aldehyds mit wässeriger oder alkoholischer *Kaliumhydroxydlösung,* so wird die Flüssigkeit erst gelb und dann rothbraun gefärbt. Nach und nach scheidet sich auf der Oberfläche derselben rothbraunes Aldehydharz aus, während eine flüchtige Verbindung von stechendem, widrigen Geruch entweicht.

Dieses Verhalten, sowie das gegen Silbernitrat, ist besonders zur Nachweisung geringer Mengen von Acetaldehyd geeignet.

Bittermandelöl. Benzaldehyd C_7H_6O.

Der Benzaldehyd bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. In Wasser ist derselbe ziemlich leicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Spec. Gewicht 1,05 bei 14°. Siedepunkt 180°. Durch Einwirkung der Luft tritt allmälich Zersetzung ein, die Flüssigkeit bräunt sich und scheidet Krystalle von Benzoësäure aus. Die Oxydation geht rascher auf Zusatz von Salpetersäure vor sich.

Das rohe Bittermandelöl enthält gewöhnlich grössere oder geringere Mengen von Blausäure. Zur Nachweisung derselben schüttelt man die Verbindung mit Wasser, versetzt die wässerige Lösung mit Kalilauge, fügt einige Tropfen Eisenvitriol hinzu und erwärmt. Säuert man nun die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, so entsteht ein blauer Niederschlag. (Siehe Cyanwasserstoffsäure.)

Das käufliche Bittermandelöl wird häufig mit anderen ätherischen Oelen (Nitrobenzol), sowie mit Alkohol verfälscht. Zur Erkennung des Letzteren kann man mit Wasser ausschütteln und diese Lösung mit Jod prüfen (siehe S. 196).

Um Bittermandelöl auf einen Gehalt an Nitrobenzol zu untersuchen, übergiesst man, nach Flückiger, granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure (oder Eisenfeile mit Essigsäure), fügt das zu prüfende Oel hinzu, schüttelt häufig um und giesst nach 2 Stunden die farblose Flüssigkeit durch ein durchnässtes Filter ab. Bei Gegenwart von Nitrobenzol enthält das Filtrat nunmehr Anilin. (S. Nitrobenzol.) Fügt man zu einer kleinen Menge desselben einige Körnchen Kaliumchlorat, so tritt eine violette oder, bei geringen Mengen von Anilin, eine rothe Färbung ein. Sind nur Spuren von letzterer Substanz vorhanden, so entsteht die Färbung erst nach einiger Zeit. Das Kaliumchlorat ist der grossen Empfindlichkeit wegen dem Kaliumbichromat und Eisenchlorid vorzuziehen.

Zur Nachweisung von Nitrobenzol und anderen ätherischen Oelen, welche nicht zur Klasse der Aldehyde gehören, wendet

Bertagnini das Natriumhydrosulfit an. Trägt man Bittermandelöl in die Lösung dieses Salzes ein, so wird dasselbe gelöst und gibt eine durchsichtige Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt; waren andere ätherische Oele beigemengt, so schwimmen diese als leichtere Oelschicht auf der erstarrten Masse.

Chloroform $CHCl_3$.

Farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süsslichem Geschmack. Mit Alkohol und Aether mischbar. Siedepunkt 61—62°; spec. Gewicht 1,49 bei 18°. Das Chloroform ist schwer brennbar, ein damit getränkter Papierstreifen lässt sich entzünden und zeigt eine grün gesäumte Flamme, unter gleichzeitiger Entwickelung von Chlorwasserstoffgas.

Kleine Mengen von Jod lösen sich in Chloroform mit violetter, grössere Mengen mit brauner Farbe auf. Die wässerige oder alkoholische Lösung der reinen Substanz wird durch *Silbernitrat* nicht getrübt.

Zur Nachweisung des Chlors versetzt man in einem Reagircylinder eine kleine Menge desselben mit etwas *Alkohol* nebst einigen Tropfen *verdünnter Schwefelsäure* und fügt alsdann ein Stückchen *Zink*, oder besser *Natriumamalgam* hinzu. Nach Beendigung der Gasentwickelung verdünnt man mit Wasser und erhält nun mit *Silbernitrat* eine Fällung von Chlorsilber. Das Verfahren ist angewandt worden, um z. B. Chloroform in damit verfälschten Oelen, sowie in Blut, Milch etc., nach vorheriger Destillation und Prüfung der zuerst übergegangenen Flüssigkeit, nachzuweisen. (Hager.)

Mit *alkoholischer Kaliumhydroxydlösung* erwärmt, zersetzt sich das Chloroform rasch in Chlorkalium und Kaliumformiat.

$$CHCl_3 + 4NaHO = NaCHO_2 + 3NaCl + 2H_2O.$$

Es tritt hierbei keine Gasentwickelung auf und würde eine solche auf Beimengung von Aethylenchlorid deuten.

Eine sehr charakteristische und empfindliche Reaction auf

Chloroform rührt von A. W. v. Hofmann her. Man giesst die zu prüfende Flüssigkeit in *alkoholische Kalium-* oder *Natriumhydroxydlösung,* welche vorher mit etwas *Anilin* versetzt wurde. Bei Anwesenheit von Chloroform tritt von selbst, rascher beim Erwärmen, lebhafte Reaction ein, wobei sich die betäubenden Dämpfe von Isocyanphenyl (Isonitril) entwickeln.

$$CHCl_3 + 3NaHO + C_6H_5(NH_2) = C_7H_5N + 3NaCl + 3H_2O.$$

Der auftretende Geruch ist so charakteristisch und intensiv, dass auf diese Weise noch 1 Th. Chloroform, in 5000 bis 6000 Thln. Alkohol gelöst, nachweisbar ist.

Ausser Chloroform geben Bromoform und Jodoform dieselbe Reaction, ebenso alle anderen Körper, welche mit alkoholischer Alkalilösung erwärmt, Chloroform als Zersetzungsproduct liefern, so z. B. Chloral, Trichloressigsäure, die zusammengesetzten Perchloräther, Bromal u. s. f. Von den übrigen dem Chloroform ähnlichen Substanzen ist bis jetzt keine bekannt, welche das genannte Verhalten zeigt. So gibt namentlich das Chloräthyliden, welches dem Chloroform, sowohl in Bezug auf Geruch, wie auf den Siedepunkt (Chloroform 61°, Chloräthyliden 60°) sehr ähnlich ist, mit alkoholischer Alkalilösung und Anilin kein Isocyanphenyl.

Statt des Anilins kann zu dieser Reaction irgend ein anderes primäres Monamin, z. B. Aethylamin, verwandt werden. Es entstehen immer die entsprechenden Isonitrile, welche sämmtlich sich durch einen durchdringenden Geruch kennzeichnen.

Chloroform besitzt die Eigenschaft, aus einer alkalischen *Kupferlösung* in der Wärme Kupferoxydul abzuscheiden, und zwar ist diese Reaction ziemlich empfindlich, da sie noch bei einer Flüssigkeit auftritt, welche 1—2 Tropfen Chloroform auf 100 ccm Wasser enthält. Man benutzt hierzu die Fehling'sche Kupferlösung.

Wie bei der Hofmann'schen Reaction bewirken auch hier alle anderen Körper, die beim Erwärmen mit Kaliumoxyd Chloroform geben, die Reduction des Kupferoxyds. Bromoform verhält sich weniger energisch, Jodoform reducirt nur beim Er-

hitzen auf 120 ° in zugeschmolzenen Röhren vollständig. Chlorkohlenstoff, Dichloräthylchlorid, Aethylenchlorid und -bromid wirken nicht auf die Kupferlösung.

Man kann daher dieses Verfahren benutzen, um z. B. Aethylenchlorid auf einen Gehalt von Chloroform zu prüfen. (Baudrimont.)

Aus ammoniakalischer *Silberlösung* wird metallisches Silber abgeschieden.

Mit alkalischer *Naphtollösung* erwärmt, entsteht Blaufärbung, mit alkalischer *Resorcinlösung* intensive Rothfärbung (Jodoform gibt gleiche Reactionen.)

Zur Untersuchung des Chloroforms auf einen Gehalt an Alkohol schüttelt man dasselbe mit Wasser und prüft dieses nach der Methode von Lieben (S. 196).

Ein anderes Verfahren beruht darauf, dass reines Chloroform *Kaliumhydroxyd* nicht auflöst, enthält es aber Alkohol, so geht eine entsprechende Menge Kali in dasselbe über. Man fügt zu einigen Grammen der Substanz, in einem verschliessbaren Gläschen, ein Stückchen geschmolzenes Kaliumhydroxyd, schüttelt und giesst die Flüssigkeit ab. Die bei Anwesenheit von Alkohol oder Wasser entstandene alkalische Reaction der Lösung lässt sich durch Verdunsten derselben auf einem angefeuchteten Stücke rothen Lackmuspapiers erkennen, oder auch dadurch, dass man zu dem Chloroform etwas Pyrogallussäure setzt, welche bei Luftzutritt eine braune Färbung bewirkt. (Vogel.)

Otto entfernt, zur Nachweisung von Alkohol und Aether in Chloroform, vorerst das Wasser durch Schütteln mit Chlorcalcium und fügt alsdann etwas Jod hinzu. Ist das Chloroform frei von Alkohol, so erhält man eine schön rothe, im anderen Falle eine braungefärbte Flüssigkeit.

Braun empfiehlt zur Nachweisung geringer Mengen von Alkohol in Chloroform folgendes Verfahren. Man gibt 2—3 ccm des zu prüfenden Chloroforms in ein Probirglas, fügt einen kleinen Krystall von *Fuchsin* hinzu und schüttelt um. Das Fuchsin schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit umher und erscheint bei auffallendem Lichte an einzelnen Kanten

und Flächen schön blau. Bei Gegenwart von Alkohol zeigt die Lösung eine rothe Färbung. Ist das Chloroform chemisch rein, so wird es durch das Fuchsin nur blassroth, wie eine ziemlich concentrirte Manganchlorürlösung, gefärbt. Aether gibt diese Reaction nicht. Man kann also durch Combination der Otto- und Braun'schen Methode beide Körper leicht erkennen.

Traubenzucker. Dextrose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Der Traubenzucker krystallisirt in kleinen, sechsseitigen Tafeln oder blumenkohlartigen Massen. Derselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. Aus der heissen Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt er beim Erkalten nadelförmig und wasserfrei.

Traubenzucker geht bei Zusatz von Hefe direct in Gährung über und zerfällt hierbei in Alkohol und Kohlensäure. Die Lösung desselben ist durch ihre reducirende Wirkung gegen verschiedene Körper ausgezeichnet. *Eisenoxydsalze* werden zu Eisenoxydulsalzen, *Kupferoxydsalze,* unter Ausscheidung von Kupferoxydul, reducirt, ferner wird aus ammoniakalischer *Silbernitratlösung* metallisches Silber (als Spiegel) ausgeschieden. Dieses Verhalten wird gewöhnlich dazu benutzt, um Traubenzucker in seinen Lösungen nachzuweisen.

Fügt man zu einer alkalischen *Kupferoxydlösung* [1]) die auf Traubenzucker zu prüfende Flüssigkeit und erwärmt, so wird zuerst ein gelber Niederschlag von Kupferhydroxydul ausgeschieden, welcher beim weiteren Erhitzen in rothes Kupferoxydul übergeht. (Trommer'sche Probe.) Wendet man diese Probe zur Nachweisung von Dextrose im Harn an, so darf nur bis auf etwa 70° erhitzt werden, da beim Kochen der Flüssigkeit, auch bei Abwesenheit von Traubenzucker, Kupferoxydul ausgeschieden werden kann. Ist der Harn eiweisshaltig, so säuert man mit Essigsäure an und scheidet das Albumin durch Kochen der Flüssigkeit vorher aus.

---

[1]) Dieses Reagens (Fehling'sche Lösung) wird durch Auflösen von 10 g Kupfertartrat und 400 g reinem Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser erhalten.

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Auflösung mit *Natronlauge* bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und zum Kochen erhitzt. Bei Gegenwart von Dextrose wird die Flüssigkeit gelb, dann braunroth, dunkelbraun und schliesslich schwarz gefärbt. Sehr verdünnte Lösungen erzeugen nur eine gelbe bis röthliche Färbung. (Moore.)

Nach Böttger macht man die zu untersuchende Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch und erhitzt auf Zusatz von basischem *Wismuthnitrat*. Enthält die Flüssigkeit Traubenzucker, so wird das zugefügte Salz, in Folge von Reduction zu Wismuth, geschwärzt. Wird nur eine minimale Menge von Zucker vorausgesetzt, so setzt man das Kochen der Flüssigkeit längere Zeit fort und lässt die gekochte Flüssigkeit noch einige Zeit stehen, um die Färbung des etwa entstandenen Niederschlages besser beobachten zu können.

Wendet man diese sehr empfindliche und zuverlässige Probe zur Nachweisung von Zucker im Harn an, so säuert man, zur Entfernung etwa vorhandenen Schwefels, mit einigen Tropfen Essigsäure an, fügt eine Messerspitze basisches Wismuthnitrat hinzu, schüttelt die Flüssigkeit um und filtrirt. Zur Nachweisung des Zuckers im Filtrate versetzt man mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, fügt neuerdings basisches Wismuthnitrat hinzu und kocht.

Erwärmt man die mit etwas Natronlauge versetzte Traubenzuckerlösung bis auf ungefähr 90 ° und fügt einige Tropfen *Pikrinsäure* (1 Thl. Pikrinsäure in 250 Thln. Wasser) hinzu, so entsteht eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit. Fruchtzucker und Milchzucker verhalten sich ähnlich. Rohrzucker und Mannit geben diese Reaction nicht.

Campani wendet zur Nachweisung von Dextrose eine Mischung von concentrirtem *Bleiessig* mit einer verdünnten Lösung von krystallisirtem *Kupferacetat* an. Fügt man hierzu die auf Traubenzucker zu prüfende Flüssigkeit und erhitzt zum Kochen, so färbt sich dieselbe gelb und scheidet nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag ab. Beträgt der Gehalt an Dextrose mehr als 1 Proc., so entsteht eine orangerothe

Färbung, unter Abscheidung eines Niederschlags von derselben Farbe. Rohrzucker gibt diese Reaction nicht.

Durch *concentrirte Schwefelsäure* wird die Lösung der Dextrose nicht gebräunt, sie bildet damit die Dextrose-Schwefelsäure. (Unterschied von Rohrzucker.)

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Krystallisirt in harten, wasserfreien, monoklinoëdrischen Prismen, welche sich in Wasser in allen Verhältnissen lösen, in heissem Alkohol schwer, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind.

Der Rohrzucker schmilzt bei einer Temperatur von 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Caramel sich bräunt.

Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird derselbe in ein Gemenge von Dextrose und Levulose (Invertzucker) verwandelt.

Durch Hefe geht er nicht direct in Gährung über.

Alkalische Kupferlösung wird durch Rohrzucker nicht reducirt. Führt man denselben durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Invertzucker über, so scheidet dieser aus der Kupferlösung rothes Kupferoxydul ab.

Gegen *Pikrinsäure* verhält sich der Rohrzucker indifferent.

Auf Zusatz von *concentrirter Schwefelsäure* tritt Zersetzung ein, indem sich die Flüssigkeit bräunt. (Unterschied von Traubenzucker.)

Zur Unterscheidung des Rohrzuckers von Traubenzucker benutzt Niklès das Verhalten des ersteren gegen *Vierfach-Chlorkohlenstoff*. Erhitzt man trockenen Rohrzucker mit Chlorkohlenstoff längere Zeit bis auf 100°, so wird derselbe zuerst an einzelnen Stellen braun, und schliesslich erhält die ganze Masse eine theerartige Beschaffenheit. Traubenzucker, auf gleiche Weise behandelt, wird nicht verändert.

Um Rohrzucker auf Dextrin zu prüfen, löst man ungefähr 13 g desselben in 50 ccm Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit dem vierfachen Volumen Alkohol, wodurch, bei

Gegenwart von Dextrin, eine milchige Trübung entsteht. Ist der Gehalt an Dextrin bedeutend, so wird dasselbe als zähes, fadenziehendes Gerinnsel ausgefällt. Die Nachweisung von Dextrin kann auch nach der S. 214 angeführten Methode geschehen.

Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Der Milchzucker krystallisirt in farblosen, durchscheinenden, vierseitigen Prismen von schwach süssem Geschmack. Derselbe ist in 6 Theilen kaltem und 2½ Theilen kochendem Wasser löslich, in Alkohol dagegen schwer löslich.

Gegen alkalische *Kupferlösung*, sowie gegen *Silbernitrat* und *Pikrinsäure* verhält sich der Milchzucker wie Traubenzucker.

Fügt man zu einem Gemisch von *Bleiessig* und *Kupferacetat* (siehe Traubenzucker) eine verdünnte Auflösung von Milchzucker und kocht, so wird die Flüssigkeit gelb. Ist die Milchzuckerlösung concentrirt, so entsteht eine rothe Färbung, und beim längeren Kochen scheidet sich ein ziegelrother Niederschlag ab.

Stärke. Amylum $C_6H_{10}O_5$.

Die Stärke bildet ein weisses, schimmerndes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus durchsichtigen Kügelchen besteht. Mit Wasser bis auf 72° erwärmt, entsteht eine dickflüssige Masse, der sogenannte Stärkekleister. Fügt man dem Wasser etwas Oxalsäure zu (1/10 Proc.), so wird die Stärke gelöst. In Alkohol und Aether ist dieselbe unlöslich.

Versetzt man Stärkekleister mit einer Auflösung von *Jod* in *Jodkalium*, so wird derselbe blau gefärbt (Jodstärke). Beim Erhitzen mit Wasser verschwindet die Farbe, tritt aber nach dem Erkalten wieder auf, vorausgesetzt, dass man nicht durch langes Kochen das Jod verflüchtigt hat. Einige Salze, z. B. die Sulfate der Alkalien, sowie Magnesiumsulfat und Alaunlösung, verzögern oder verhindern die Reaction.

Durch *Bromwasser* oder Bromdampf wird die Stärke orangegelb gefärbt.

Kocht man die Stärke längere Zeit mit *schwefelsäurehaltigem Wasser*, so geht sie in Dextrin und alsdann in Traubenzucker über. *Alkalische Kupferlösung* (S. 210) wird durch diese Flüssigkeit, unter Abscheidung von Kupferoxydul, reducirt.

Dextrin $C_6H_{10}O_5$.

Amorphe, farblose oder schwach gelb gefärbte Masse, welche in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer und in absolutem Alkohol, sowie in Aether unlöslich ist. Versetzt man die concentrirte, wässerige Dextrinlösung mit dem vierfachen Volumen *Alkohol* von 95 Proc., so wird das Dextrin als zähes, fadenziehendes Gerinnsel ausgeschieden.

Wird zu der Auflösung von Dextrin tropfenweise wässerige *Jodlösung* zugefügt, so entsteht eine characteristische wein- bis purpurrothe oder auch violettrothe Färbung.

Die wässerige Auflösung wirkt auf alkalische *Kupferlösung* nicht reducirend ein; kocht man dieselbe auf Zusatz einer verdünnten Säure, so wird nur das Dextrin in Traubenzucker übergeführt, welcher Reduction des Kupferoxyds bewirkt. (Siehe S. 210.)

Zur Prüfung von Dextrin auf einen Gehalt an Traubenzucker (auch bei Gegenwart von Milchzucker, Rohrzucker und Gummi anwendbar) bedient sich Barfoed einer Auflösung von Kupferacetat, welche mit Essigsäure schwach angesäuert wird (1 Thl. Kupferacetat wird in 15 Thln. Wasser gelöst; zu 200 ccm dieser Lösung setzt man 5 ccm Essigsäure von 68 Proc. hinzu). Versetzt man die Auflösung von Dextrin mit wenigen Tropfen dieser Kupferlösung und kocht einen Augenblick auf, so tritt bei Gegenwart von Traubenzucker entweder gleich oder nach einigen Stunden der hellrothe Niederschlag von Kupferoxydul auf.

Benzol C_6H_6.

Das Benzol ist eine klare, farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, welche bei 0° zu durchsichtigen Blättchen erstarrt, die sich meist zu farrenkrautähnlichen Massen vereinigen. Das spec. Gewicht beträgt 0,89, der Siedepunkt liegt bei 80,5°. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Angezündet brennt es mit hellleuchtender, stark russender Flamme.

Das Verhalten des Benzols gegen rauchende *Salpetersäure,* welche es in Nitrobenzol überführt[1]), lässt sich sehr gut zur Nachweisung desselben benutzen. Man übergiesst in einem Probircylinder einen Tropfen Benzol mit rauchender Salpetersäure und fügt hierauf einen Ueberschuss von Wasser hinzu. Das Nitrobenzol scheidet sich als ölartige Tröpfchen aus, welche durch Schütteln mit Aether in diesen übergehen. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt dasselbe zurück und wird, wie weiter unten angegeben, näher geprüft.

Nitrobenzol. Mirbanöl $C_6H_5NO_2$.

Gelbliche, ölartige Flüssigkeit, welche bei + 3° krystallinisch erstarrt und bei 213° siedet. Das spec. Gewicht beträgt 1,2. Das Nitrobenzol besitzt einen intensiv bittermandelartigen Geruch und süssen Geschmack; in Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Erkennung desselben beruht auf Ueberführung in Anilin durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff[2]).

Löst man Nitrobenzol in concentrirter Essigsäure, fügt einige Stückchen *Natriumamalgam* hinzu, versetzt, nachdem die Einwirkung vorüber ist, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so wird das Anilin ausgeschieden. Durch Schütteln mit Aether geht dieses in Auflösung und bleibt nach dem Verdunsten rein zurück.

Anstatt das Nitrobenzol durch Reduction mit Natrium-

---

[1]) $C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$.

[2]) $C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O$.

amalgam in Anilin überzuführen, kann man auch die ätherische Auflösung mit einer Mischung von gleichen Volumen *Alkohol* und *Schwefelsäure* versetzen und einige Stückchen *Zink* hinzufügen.

Phenol. Carbolsäure C_6H_6O.

Das Phenol bildet grosse, farblose Prismen von eigenthümlichem Geruch und scharf brennendem Geschmack, welche bei 37,5° schmelzen und bei 182° sieden.

In Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol leicht löslich. Das unreine Phenol zieht aus der Luft Wasser an und zerfliesst zu einer röthlich gefärbten Flüssigkeit.

Die wässerige Lösung der Carbolsäure gibt auf Zusatz von möglichst *neutraler Eisenchloridlösung* eine blauviolette Färbung. Freie Säuren, sowie mehrere neutrale Salze (Kalium- und Natriumsulfat), auch Glycerin verhindern die Reaction oder entfärben die Lösung.

Sehr geringe Mengen von Phenol (1 Theil Phenol auf 57100 Theile Wasser) lassen sich nach H. Landolt mit *Bromwasser* nachweisen, welches, nach und nach zu einer wässerigen Phenollösung in geringem Ueberschuss hinzugefügt, sofort einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt [1]). Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren schwer, in Alkalien leicht löslich. Ist die Lösung sehr verdünnt (1 : 54600), so entsteht der Niederschlag erst nach mehreren Stunden und ist dann krystallinisch. Bei ganz geringen Mengen von Niederschlag lassen sich die characteristischen Krystallformen des Tribromphenols mit Hülfe des Mikroskops sehr deutlich erkennen.

Um zu constatiren, dass der durch Bromwasser erhaltene Niederschlag wirklich von Phenol herrührt, wird derselbe nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einem Reagircylinder mit etwas Natriumamalgam und Wasser geschüttelt und schwach erwärmt. Giesst man diese Flüssigkeit in ein Porzellanschäl-

---

[1]) $C_6H_6O + 6Br = C_6H_3OBr_3 + 3HBr$.

chen und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, so ist der characteristische Geruch nach Phenol, welches sich in öligen Tröpfchen ausscheidet, deutlich wahrzunehmen.

Diese Methode eignet sich auch sehr gut, um Brunnenwasser auf eine Beimengung an Gaswasser (Leuchtgas) zu prüfen. Man bringt eine grössere Quantität desselben in einen Destillirapparat und erhitzt nach vorherigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Sobald das Destillat etwa 50 ccm beträgt, prüft man dieses mit Bromwasser. (Landolt.)

Zur Nachweisung von Carbolsäure im Harn versetzt man etwa 500 ccm desselben mit überschüssigem Bromwasser, filtrirt den Niederschlag ab und behandelt mit Natriumamalgam. Nach dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Phenol sehr deutlich auf. (Landolt.)

Ausser Phenol erzeugen noch eine Anzahl anderer Körper mit Bromwasser ähnliche Niederschläge, welche sich indess durch Behandeln mit Natriumamalgam sehr leicht von dem Tribromphenol unterscheiden lassen, nämlich:

Paraoxybenzoësäure (Niederschlag: Tribromphenol), Salicylsäure, Kresol, Thymol, Guajacol (diese Körper zeigen ein gleiches Verhalten wie das Phenol; um die drei letzteren Körper von Phenol zu unterscheiden, müsste in dem Niederschlag das Brom quantitativ bestimmt werden), Anilin, Toluidin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin, Narcotin.

Durch Bromwasser werden nicht gefällt:

Hydrochinon, Pyrogallussäure, Gallussäure, Pikrinsäure, Bittermandelöl, Amygdalin, Cumarin, Hippursäure, Caffeïn, Brucin. In Morphinlösungen entsteht anfänglich ein weisser Niederschlag, welcher sich bald wieder auflöst.

Eine andere, weniger empfindliche Reaction auf Phenol rührt von Lex her.

Versetzt man die wässerige Lösung von Phenol mit der Lösung eines *Nitrits* oder mit concentrirter *Salpetersäure*, so entsteht (bei Anwendung der salpetrigsauren Verbindung auf Zusatz einer Säure) eine gelbe Färbung, und es scheiden sich allmälich dunkelbraune Oeltröpfchen aus. Wird diese Flüssigkeit mit Natronlauge (oder besser mit Calciumhydroxyd) ver-

setzt, ein Reductionsmittel (Zucker, Zink, Aluminium) hinzugefügt und erwärmt, so wird dieselbe zuerst heller gefärbt und nimmt von der Oberfläche aus (rascher beim Ausgiessen in eine flache Schale) eine intensiv blaue Färbung an. Diese Reaction tritt sofort durch die ganze Flüssigkeit ein, wenn man dieselbe mit einigen Tropfen *Natriumhypochlorit* versetzt.

Durch verdünnte Säuren, selbst Kohlensäure, geht die blaue Farbe in Roth über. Alkohol und Aether nehmen sowohl den blauen als den rothen Farbstoff auf, Chloroform nur den rothen.

Fügt man zu einer Auflösung von Carbolsäure eine Lösung von *Quecksilberoxydulnitrat*, welche eine Spur salpetrige Säure enthält und kocht, so wird metallisches Quecksilber ausgeschieden und die überstehende Flüssigkeit intensiv roth gefärbt. Ist die Auflösung der Carbolsäure sehr verdünnt, so tritt vorerst die rothe Färbung der Flüssigkeit und, nach einiger Zeit, die Reduction von Quecksilber ein. Diese Reaction ist sehr empfindlich, bei einem Gehalt von $^1/_{60000}$ Carbolsäure ist die Färbung noch sehr deutlich und auch noch wahrnehmbar, wenn der Gehalt $^1/_{200000}$ beträgt. Benzol, auf dieselbe Art behandelt, färbt sich hellgelb, Anilin in nicht zu geringer Menge dunkelgelb. Salicylige Säure und Salicylsäure, sowie die Destillationsproducte des Tyrosins geben dieselbe Reaction, Benzoësäure, Hippursäure, Salicin, Helicin verhalten sich indifferent. (Plugge.)

Durch Erwärmen von Phenol mit *Oxalsäure* bildet sich Rosolsäure. Verdünnt man mit Wasser, so entsteht auf Zusatz von Alkalien eine rothe Lösung.

Durch Erwärmen mit *Phtalsäure* und Schwefelsäure entsteht Phenolphtaleïn. Auf Zusatz von Alkalien färbt sich die Flüssigkeit roth.

Anilin $C_6H_5NH_2$.

Farblose, wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,036, welche bei 184,5° siedet. In Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Durch Einwirkung der Luft wird es allmälich braun und verharzt.

Die wässerige oder chlorwasserstoffsaure Lösung gibt auf Zusatz von *Chlorkalklösung* eine purpurviolette Färbung, welche allmälich in schmutzig Roth übergeht.

Fügt man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung des Anilins einige Tropfen *Salpetersäure* und giesst diese Flüssigkeit zu concentrirter Schwefelsäure, so dass keine Vermischung stattfindet, so entsteht an der Berührungsstelle eine violettrothe Färbung. Bei Anwendung von *Kaliumchlorat* anstatt Salpetersäure tritt violettblaue, bei geringen Mengen von Anilin rothe Färbung der Flüssigkeitsschicht auf.

Wird Anilin auf Zusatz von wenig Wasser in concentrirter Schwefelsäure gelöst und etwas *Kaliumchromat* hinzugefügt, so entsteht eine schön violettblaue Färbung, welche nach einiger Zeit wieder verschwindet. *Eisenchlorid* gibt eine rothe Färbung.

In verdünnter Schwefelsäure gelöst erzeugt das Anilin, auf Zusatz von *Bleisuperoxyd*, eine dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit. Geht diese Färbung rasch in Rosenroth über, so deutet dies auf einen Gehalt an Toluidin. Mit *Chromsäure* geben die Lösungen des Anilins oder seiner Salze einen blauschwarzen Niederschlag.

Leitet man durch wässerige oder alkoholische Anilinlösung *salpetrige Säure*, so färbt sich die Lösung gelbbraun. Auf Zusatz von Salpeter-, Schwefel-, Chlorwasserstoff- oder Oxalsäure färbt sich diese Flüssigkeit schön roth. Durch Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Gelb über, wird aber wieder roth, sobald man neuerdings einige Tropfen Säure hinzufügt. (Mène.)

Zur Nachweisung ganz geringer Mengen von Anilin löst man die zu prüfende Substanz in verdünnter Schwefelsäure, giesst einige Tropfen auf ein Platinblech, welches mit dem positiven Pol eines Bunsen'schen Elementes verbunden ist, und berührt die Flüssigkeit mit dem negativen Poldraht. Ist Anilin vorhanden, so wird die Lösung intensiv blau gefärbt, welche Farbe nach und nach in Violett und Roth übergeht. (Letheby.)

Bromwasser scheidet selbst aus verdünnten Anilinlösungen

(1 : 69000) fleischrothes Tribromanilin aus. Behandelt man dieses mit Natriumamalgam (siehe Phenol), so wird das Anilin abgeschieden.

Anilin neben Toluidin. Bekanntlich wirkt eine Auflösung von Chlorkalk nicht allein auf Anilin, sondern auch auf Toluidin ein, welch letzteres durch dieses Reagens braungelb gefärbt wird. Versetzt man nun ein Gemisch von Anilin und Toluidin mit Chlorkalk, so wird die blaue Farbe des ersteren durch die braune Färbung des Toluidins vollständig verdeckt, so dass auf diese Art das Anilin nicht nachgewiesen werden kann.

Löst man jedoch die zu prüfende Base in Aether, fügt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und versetzt tropfenweise mit Chlorkalklösung, so wird die wässerige Schicht, bei Anwesenheit von Toluidin, gebräunt. Beim Schütteln geht der braune Farbstoff in den Aether über, und es tritt dann die blaue Färbung von Anilin in der wässerigen Flüssigkeit deutlich hervor. (Rosenstiehl.)

Zur Trennung des Anilins von Toluidin führt man beide in oxalsaure Salze über und behandelt diese mit verdünntem Alkohol. Das Anilinsalz geht hierbei in Auflösung.

Toluidin C_7H_9N.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Toluidin in farblosen, glänzenden Blättchen von weinartigem Geruch. Es schmilzt bei 45° und siedet bei 202°. In Wasser und Alkohol ist dasselbe schwer, in Aether nicht löslich.

Versetzt man die wässerige Auflösung mit *Chlorkalk*, so entsteht eine braune Färbung, welche durch Schütteln mit Aether in diesen übergeht.

Löst man Toluidin in concentrirter Schwefelsäure, lässt die Lösung erkalten und bringt einige Cubikcentimeter in einen vollkommen trockenen Reagircylinder, fügt alsdann einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird die Flüssigkeit sofort intensiv blau gefärbt.

Die Färbung hält sich nur kurze Zeit und geht alsbald in

Violett und Roth über. (Unterschied von Anilin und Pseudotoluidin.)

Diese Reaction (welche die Anwendung ganz chlorfreier Reagentien erfordert) eignet sich sehr gut zur Nachweisung von Toluidin neben Anilin, es tritt dann aber nicht Blaufärbung, sondern eine von Blutroth in Violettblau wechselnde Färbung ein.

Auf Zusatz von *Bromwasser* entsteht in der wässerigen Toluidinlösung ein gelblicher Niederschlag, welcher bald röthlich wird. Die Reaction tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 6450 ein.

Pseudotoluidin.

Das Pseudotoluidin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 198° siedet und bei —20° noch flüssig ist.

Löst man die Base in Aether, fügt ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzu, so wird die wässerige Schicht allmälich gelb. Beim Schütteln der Flüssigkeit nimmt der Aether den Farbstoff auf. Wird die ätherische Lösung mit schwach angesäuertem Wasser geschüttelt, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv violettblau.

Diese Reaction eignet sich sehr gut, um kleine Mengen von Pseudotoluidin neben Anilin und Toluidin zu erkennen.

Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Das Anthracen krystallisirt in kleinen, monoklinischen Tafeln, welche schön blaue Fluorescenz zeigen. Es schmilzt bei 213° und destillirt bei 360°. In Alkohol ist dasselbe wenig, in Benzol leichter löslich.

Löst man Anthracen in einer bei 30—40° gesättigten Lösung von *Pikrinsäure* in Alkohol, so erhält man schön rubinroth gefärbte Nadeln von Anthracenpikrat (Schmelzpunkt 170°), welche, unter dem Mikroskop betrachtet, abgebrochene Prismen bilden.

Diese Reaction lässt sich besonders zur Unterscheidung des Anthracens von Naphtalin benutzen. Mischt man nämlich

eine in der Kälte gesättigte, alkoholische Naphtalinlösung mit einer bei 20—30° gesättigten Lösung von *Pikrinsäure* in Alkohol, so entstehen sogleich, besonders beim Umrühren mit einem Glasstab, schön gelbe Krystallnadeln, welche in überschüssigem Alkohol, unter Zersetzung löslich sind. Ist ein Gemisch beider Körper vorhanden, so können mit Hülfe des Mikroskops die gelben (gewöhnlich sternförmig vereinigten) Nadeln des Naphtalinpikrats leicht von den rothen Prismen des Anthracenpikrats unterschieden werden.

Naphtalin $C_{10}H_8$.

Krystallisirt in grossen, farblosen, glänzenden Blättern, welche bei 80° schmelzen und bei 218° sieden. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich.

Versetzt man eine in der Kälte gesättigte, alkoholische Lösung von Naphtalin mit gesättigter, alkoholischer *Pikrinsäurelösung*, so werden schön gelbe Krystallnadeln von Naphtalinpikrat (Schmelzpunkt 149°) ausgeschieden. (Siehe Anthracen.)

Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$.

Die reine Base, welche man durch Uebersättigen des essigsauren Rosanilins mit Ammoniak erhält, scheidet sich aus der concentrirten Lösung in weissen Schuppen oder Tafeln aus, die durch Einwirkung der Luft bald roth werden. In Wasser ist das Rosanilin wenig, in Alkohol und Amylalkohol leichter löslich. Mit Säuren bildet dasselbe grüne, metallischglänzende Krystalle, welche sich in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe lösen. Versetzt man das Acetat mit *Kaliumbichromat*, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser grün und krystallinisch wird.

Pikrinsäure erzeugt in der Lösung eines Rosanilinsalzes eine in schön rothen Nadeln krystallisirbare Fällung.

Auf Zusatz von *Gerbsäure* zu der Lösung von Rosanilin

entsteht ein carminrother, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Alizarin. Krapproth $C_{14}H_8O_4$.

Das Alizarin krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, durchsichtigen, dunkelgelben Säulen oder Schuppen, welch letztere Aehnlichkeit mit Musivgold besitzen. Durch Erhitzen auf 100° wird es dunkelroth und undurchsichtig; steigert man die Temperatur bis 220°, so sublimirt es unzersetzt in goldgelben Nadeln, welche das Licht mit rother Farbe reflectiren. In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich. Aether löst dasselbe mit goldgelber Farbe.

Concentrirte Schwefelsäure löst Alizarin mit blutrother Farbe; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird es wieder unzersetzt ausgeschieden.

Ammoniak oder *Ammoniumcarbonat* erzeugen eine dunkel violettrothe Lösung, während *Kali-* oder *Natronlauge* das Alizarin mit purpurblauer Farbe lösen. Aus diesen Flüssigkeiten wird dasselbe durch Säuren in tief orangefarbenen Flocken ausgeschieden.

In ammoniakalischer Auflösung erzeugt:

Chlorbaryum oder *Chlorcalcium* einen tief blauen, *Bleiacetat* oder *Eisenoxydulsulfat* einen purpurrothen Niederschlag.

Um Alizarin neben Purpurin im gewöhnlichen Krapproth zu erkennen, kocht man dasselbe wiederholt so lange mit einer Auflösung von Kaliumcarbonat aus, bis diese nicht mehr gefärbt erscheint. Die Lösung enthält alsdann das Purpurin. Wird der Rückstand mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann auf Zusatz von Barytwasser erwärmt, so wird dasselbe, bei Gegenwart von Alizarin, violett gefärbt. Der Rückstand kann auch mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure extrahirt und diese Lösung auf Alizarin geprüft werden.

Digerirt man Purpurin oder die damit gefärbten oder bedruckten Zeuge mit einer concentrirten Auflösung von *Aluminiumsulfat*, so entsteht eine im durchfallenden Lichte roth, mit einem deutlichen Stich in's Blaue gefärbte Flüssig-

keit, welche mit goldgrünem Reflex fluorescirt. Alizarin zeigt diese Erscheinung nicht. (Stein.)

Leimarten.

Glutin. Der Knochenleim bildet im reinen Zustande eine durchsichtige, harte Masse ohne Geruch und Geschmack. In kaltem Wasser verliert er seine Durchsichtigkeit und quillt auf; kochendes Wasser löst denselben leicht zu einer dicken Flüssigkeit, welche beim Erkalten gallertartig erstarrt. Kocht man eine Leimlösung längere Zeit, oder versetzt man dieselbe mit concentrirter Essigsäure, so tritt kein Gelatiniren der Flüssigkeit mehr ein.

In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich.

Versetzt man eine Leimlösung mit *Gerbsäure*, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss des Reagens unlöslich, in überschüssiger Leimlösung jedoch löslich ist.

Durch stärkere Säuren (Essigsäure, Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure) wird Leimlösung nicht gefällt.

Chlorwasser erzeugt einen weissen, flockigen Niederschlag; ähnlich verhalten sich *Quecksilberjodid* und *Platinchlorid*.

Durch *Alaun, Quechsilberoxydul-, Silber-, Blei-* und *Kupfersalze* werden Glutinlösungen nicht gefällt.

Chondrin. Der Knorpelleim verhält sich gegen Wasser genau wie der Knochenleim. Von diesem unterscheidet er sich durch sein Verhalten gegen *Essigsäure*, welche einen weissen, in überschüssiger Säure unlöslichen Niederschlag erzeugt. Auf Zusatz von verdünnter *Chlorwasserstoff-* oder *Schwefelsäure* entstehen ebenfalls weisse Fällungen, welche jedoch im geringsten Säure-Ueberschuss auflöslich sind.

Gegen *Quecksilberchlorid* verhält sich eine Auflösung von Knorpelleim indifferent. Dagegen bewirken *Alaun-, Quecksilberoxydul-, Silber-, Blei-* und *Kupfersalze* in Chondrinlösungen weisse, flockige Niederschläge.

Albuminstoffe. Proteïnkörper.

Die Eiweisskörper sind amorphe Stoffe, welche in zwei Modificationen, einer löslichen und einer unlöslichen, bekannt sind. Concentrirte Essigsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure lösen alle Eiweissstoffe auf. Die chlorwasserstoffsaure Lösung färbt sich beim Kochen unter Luftzutritt blau oder violett. Durch Alkalien werden die Albuminstoffe unter Bildung von Tyrosin, Leucin, Oxalsäure und Ammoniak zersetzt.

Uebergiesst man eine proteïnhaltige Substanz mit *Zuckerlösung* und concentrirter *Schwefelsäure*, so färbt sich dieselbe anfangs roth und dann (besonders bei Luftzutritt) tief violett.

Lässt man *molybdänsäurehaltige Schwefelsäure* auf feste Eiweisskörper einwirken, so werden dieselben intensiv blau gefärbt. (Fröhde.)

Zur Nachweisung von Albumin in Flüssigkeiten, z. B. im Harn, erhitzt man eine Probe der Flüssigkeit zum Kochen und versetzt mit *Salpetersäure* bis zur stark sauren Reaction. Bei Gegenwart von Eiweiss wird dasselbe, entweder schon durch Kochen der Flüssigkeit, oder auf Zusatz von Salpetersäure, als weisser, flockiger Niederschlag ausgeschieden.

Will man die von dem Eiweiss-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit noch auf andere organische Stoffe prüfen, welche durch Kochen mit Salpetersäure verändert werden, so säuert man die zu prüfende Lösung mit *Essigsäure* an, fügt ein der Flüssigkeit gleiches Volumen einer concentrirten Lösung von *Natriumsulfat* hinzu und kocht, wodurch das Eiweiss ebenfalls ausgeschieden wird.

Zur Erkennung sehr geringer Mengen von Eiweiss erwärmt man die albuminhaltige Flüssigkeit mit einer Lösung von *Quecksilberoxydnitrat*, welche etwas *salpetrige Säure* enthält, wodurch dieselbe schön roth gefärbt wird. (Millon.)

Versetzt man eine eiweisshaltige Lösung mit *Alkohol* (etwa 15 Tropfen) und fügt eine gleiche Menge *Carbolsäure* hinzu, so wird das Albumin als weisser, flockiger Niederschlag ausgeschieden. Diese Reaction ist ebenfalls zur Nachweisung

höchst geringer Mengen von Eiweiss (dieselbe tritt noch bei 15000facher Verdünnung ein) geeignet. (Méhu.)

Albumin wird ferner noch (selbst in kleinster Menge) ausgeschieden durch eine frischbereitete Lösung von *Ferrocyankalium* und *Nitroprussidnatrium* auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und durch eine mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung von *Schlippe'schem Salz.* Palm empfiehlt als specifische Reagentien für Albuminstoffe von grosser Empfindlichkeit, eine alkoholische, durch vorheriges Erhitzen mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd basisch gemachte Lösung von *Ferriacetat*, ferner eine alkoholische Lösung von basischem *Kupferacetat.* Löst man den durch letzteres Reagens hervorgerufenen Niederschlag in Essigsäure, stumpft die Säure mit Natronlauge ab und erhitzt zum Sieden, so wird bei Gegenwart von Albumin Kupferoxydul ausgeschieden. Ausser diesen Reagentien sind zu empfehlen: eine Lösung von *Bleichlorid* oder Bleiessig in Alkohol und eine wässerige Lösung von frisch gefälltem *Bleihydroxyd* besonders, wenn man zu der Lösung noch etwas Alkohol hinzugibt.

Wird eine wässerige Albuminlösung bis auf 72° erwärmt, so coagulirt das Albumin, indem es in die unlösliche Modification übergeht.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Albumin wesentlich von dem Caseïn, welches durch Erhitzen seiner Lösungen nicht coagulirt wird; dieses findet jedoch auf Zusatz der Schleimhaut des Kalbsmagens, des sogenannten Lab's, statt. Das coagulirte Caseïn ist sowohl in ganz verdünnten Säuren, als auch in Alkalien leicht löslich. (Unterschied von Albumin.)

Anhang.

Concentration der Reagentien.

Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,12.

Concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,8.

Verdünnte Schwefelsäure. Durch Vermischen von 1 Thl. concentrirter Säure mit 5—8 Thln. Wasser.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2.

Königswasser. 1 Thl. Salpetersäure und 2—3 Thle. Chlorwasserstoffsäure.

Essigsäure vom spec. Gewicht 1,04.

Oxalsäure. 1 Thl. Säure in 20 Thln. Wasser.

Schwefelige Säure. Durch Sättigen von Wasser mit Schwefeligsäuregas.

Schwefelwasserstoffwasser. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser.

Kali- oder *Natronlauge* vom spec. Gewicht 1,3.

Kaliumcarbonat. 1 Thl. Salz auf 6 Thle. Wasser.

Kaliumsulfat. 1 : 10.

Kaliumacetat. 1 : 3.

Kaliumnitrit. 1 : 2.

Kaliumchromat. 1 : 10.

Kaliumbichromat. 1 : 10.

Jodkalium. 1 : 10.

Cyankalium. 1 : 5.

Ferrocyankalium 1 : 12.

Ferricyankalium. 1 : 10. Zweckmässig vor dem Gebrauche frisch zu bereiten.

Rhodankalium. 1 : 10.

Natriumcarbonat. 3 Thle. krystallisirte oder 1 Thl. calcinirte Soda in 6 Thln. Wasser.

Natriumphosphat. 1 : 10.

Natriumacetat. 1 : 6.

Ammoniak vom spec. Gewicht 0,96.

Ammoniumcarbonat. Durch Auflösen von 1 Thl. Salz in 4 Thln. Wasser unter Hinzufügen von 1 Thl. Ammoniak.

Chlorammonium. 1 : 6.

Ammoniumoxalat. 1 : 24.

Ammoniummolybdat. 150 g krystallisirtes Ammoniummolybdat werden in 1 Liter Wasser gelöst und diese Auflösung nach und nach in 1 Liter reine Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration gegossen. Um das Reagens aus Molybdänsäure zu bereiten, löst man 1 Thl. derselben in 8 Thln. Ammoniak und gibt diese Lösung zu 20 Thln. Salpetersäure.

Schwefelammonium. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in 3 Thle. Ammoniak bis zur Sättigung. Diese Flüssigkeit wird mit 2 Thln. Ammoniak von derselben Concentration versetzt.

Barytwasser. Durch Schütteln von Baryumhydroxyd mit Wasser, Stehenlassen und Abgiessen der klaren Flüssigkeit.

Chlorbaryum. 1 : 10.

Baryumnitrat. 1 : 14.

Baryumacetat. 1 : 14.

Kalkwasser. Wie Barytwasser.

Chlorcalcium. 1 : 6.

Gypswasser. Durch Schütteln von Calciumsulfat mit dem 100fachen Gewicht Wasser.

Magnesiumsulfat. 1 : 10.

Bleiacetat. 1 : 10.

Bleinitrat. 1 : 12.

Silbernitrat. 1 : 15.

Quecksilberoxydulnitrat. Durch Auflösen von 2 Theilen Salz in 7 Theilen mit Salpetersäure angesäuertem Wasser.

Die Auflösung wird über etwas metallischem Quecksilber aufbewahrt.

Quecksilberchlorid. 1 : 12.

Kupfersulfat. 1 : 10.

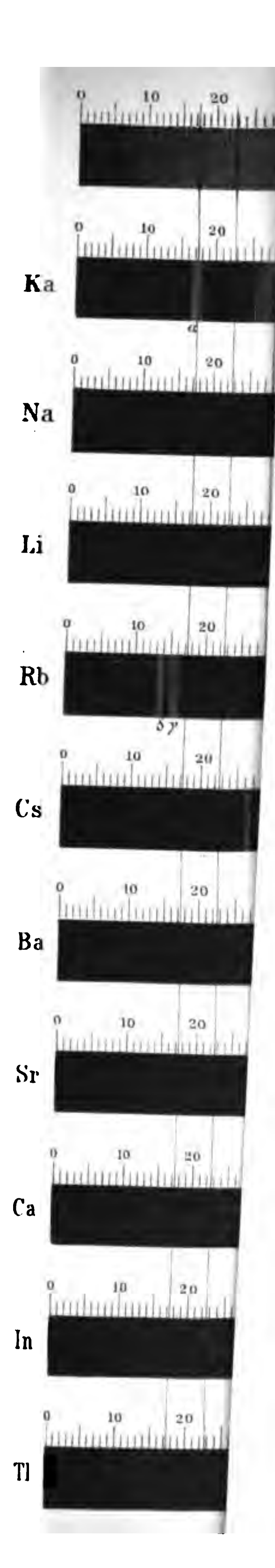
Zinnchlorür. 1 : 6. Die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung ist über metallischem Zinn aufzubewahren.

Eisenchlorid. 1 : 5.

Platinchlorid. 1 : 5.

Goldchlorid. 1 : 12.

Register.



Ka
Na
Li
Rb
Cs
Ba
Sr
Ca
In
Tl

HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU AACHEN
UND VORSTAND DES ANORGANISCHEN LABORATORIUMS.

II. THEIL.

QUANTITATIVE ANALYSE.

VIERTE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT 75 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1891.

HANDBUCH

DER

QUANTITATIVEN

CHEMISCHEN ANALYSE

IN BEISPIELEN

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU AACHEN
UND VORSTAND DES ANORGANISCHEN LABORATORIUMS.

VIERTE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT 75 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1891.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die freundliche Beurtheilung, welche das vorliegende Handbuch gefunden, bestimmte mich, dasselbe auch in der dritten Auflage, bezüglich Anordnung des Materials, unverändert zu lassen.

Der zweite Theil (Quantitative Analyse) hat eine Erweiterung durch Aufnahme dreier neuer Abschnitte — allgemeine analytische Operationen, Titrirmethoden und organische Analyse — erfahren. Desgleichen wurden, zur Erläuterung des Textes, eine grössere Anzahl von Holzschnitten neu hinzugefügt. Die electrolytischen Methoden sind dagegen aus dem Buche ganz fortgelassen, da ich inzwischen diese neue Art der Gewichtsanalyse, als mehr oder weniger Selbständige ausgebildet und bereits in einem besonderen Buche behandelt habe, von welchem demnächst eine neue Bearbeitung ausgegeben wird.

Aachen, den 30. März 1885.

A. Classen.

Vorwort zur vierten Auflage.

Die vorliegende neue Bearbeitung ist bezüglich Anordnung des Stoffes unverändert geblieben.

Der Inhalt des Buches wurde sorgfältig revidirt und vermehrt durch Aufnahme einer Anzahl neuer Methoden.

Aachen, den 12. März 1891.

A. Classen.

Inhalt.

Einleitung.

Die quantitative Analyse bezweckt, die Menge eines Körpers in irgend einer Substanz zu bestimmen und erreicht ihr Ziel auf verschiedenen Wegen. Bei der Gewichtsanalyse wird die procentische Zusammensetzung einer Substanz auf die Weise ermittelt, dass man die Bestandtheile derselben als solche abscheidet, oder aber, dass man das zu bestimmende Element durch Hinzufügen eines Reagens in eine unlösliche Verbindung von bekannten Eigenschaften und Zusammensetzung überführt und das Gewicht derselben in trockenem Zustande bestimmt. Die Abscheidung eines Elementes als solches aus löslichen Verbindungen desselben war bisher nur in wenigen Fällen möglich; seit Ausbildung der Gewichtsanalyse auf electrolytischem Wege [1]) ist dieser ebenso einfache als genaue Weg nicht allein zur quantitativen Bestimmung einer grossen Anzahl von Metallen, sondern auch zur Ausführung ganzer Analysen anwendbar.

Nach dem Prinzip der Gewichtsanalyse werden demnach die zu bestimmenden Elemente in der Regel in unlösliche Verbindungen derselben übergeführt und deren Gewicht bestimmt. Wenn in einer Lösung mehrere Elemente enthalten sind, so muss mit der Bestimmung des einen Elementes gleichzeitig eine Trennung von den anderen Elementen verbunden werden. Angenommen, es soll in einer Silbermünze der Ge-

[1]) Quantitative Analyse auf electrolytischem Wege. Nach eigenen Methoden von A. Classen. Zweite Auflage. Verlag von Julius Springer in Berlin.

halt an Silber und Kupfer bestimmt werden, so löst man eine abgewogene Probe derselben in verdünnter Salpetersäure auf, entfernt die freie Salpetersäure durch Eindampfen, löst die Nitrate von Silber und Kupfer in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und versetzt die Lösung tropfenweise mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Chlornatrium, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Durch Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure wird alles Silber als Chlorsilber ausgeschieden, während Kupferchlorid in Lösung bleibt. Man filtrirt nach vorherigem Erwärmen und Umrühren der Flüssigkeit vom Chlorsilber ab, entfernt das Kupfersalz durch vollständiges Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und scheidet im Filtrate das Kupfer durch Hinzufügen von Kali- oder Natronlauge zu der vorher zum Kochen erhitzten Flüssigkeit, als ein Gemenge von Kupferhydroxyd mit Kupferoxyd aus.

Das Chlorsilber wird in einem tarirten Porzellantiegel schwach erhitzt und als solches gewogen, während der Kupferniederschlag durch Glühen im Platin- oder Porzellantiegel in wasserfreies Kupferoxyd übergeführt wird, dessen Gewicht man bestimmt. Durch einfache Rechnung findet man aus dem Chlorsilber die Menge von Silber und aus dem Kupferoxyd die Menge von Kupfer.

Angenommen, wir hätten 0,2564 g der Silbermünze zur Untersuchung angewendet und folgende Gewichtsmengen erhalten:

Tiegel + Chlorsilber . . .	20,5436
Tiegel	20,2345
Chlorsilber . . .	0,3091 g.

$$AgCl : Ag.$$
$$143{,}03 : 107{,}66 = 0{,}3091 : x$$
$$x = 0{,}2325 \text{ g Silber.}$$
$$0{,}2564 : 0{,}2325 = 100 : x$$
$$x = 90{,}68\,\% \text{ Silber.}$$

Tiegel + Kupferoxyd . . .	21,3464
Tiegel	21,3165
Kupferoxyd . . .	0,0299 g.

$$\begin{aligned} &CuO : Cu \\ &79,26 : 63,3 = 0,0299 : x \\ &x = 0,0239 \text{ g Kupfer} \\ &0,2564 : 0,0239 = 100 : x \\ &x = 9,32\% \text{ Kupfer.} \end{aligned}$$

Die Silbermünze enthält demnach:

90,68% Silber,
9,32 „ Kupfer,
100,00.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass man bei der Gewichtsanalyse die Menge des durch irgend eine Reaction erzeugten Stoffes, im vorliegenden Falle die Menge von Chlorsilber und Kupferoxyd, bestimmt. Bei der Maassanalyse (volumetrischen Analyse, Titriranalyse) verhält sich die Sache umgekehrt, da nach den Prinzipien derselben die Menge des die Reaction erzeugenden Stoffes, d. h. die Menge eines Reagens ermittelt wird, welche nöthig ist, um entweder einen anderen Körper aus einer Flüssigkeit auszuscheiden oder in eine andere chemische Verbindung überzuführen. Zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers würde man aber eine bestimmte Menge von reinem Kochsalz in einer bestimmten Menge von Wasser lösen und mit Hülfe einer graduirten Röhre (Bürette) von dieser Kochsalzlösung so lange zu der Silberlösung zufügen, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht. Aus der verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern Kochsalzlösung lässt sich der Gehalt an Silber leicht berechnen:

$$NaCl : Ag = 58,36 : 107,66.$$

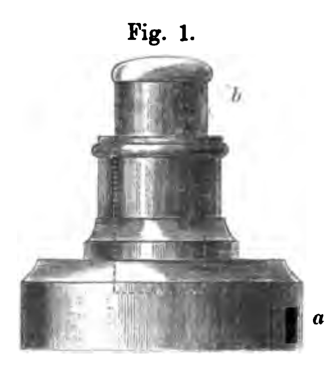
In der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit würde man den Gehalt an Kupfer in ähnlicher Art ermitteln.

Allgemeine Operationen.

Von den Operationen, welche der quantitativen Analyse vorausgehen, ist als erste die **Zerkleinerung** der Substanz zu erwähnen. Bei Substanzen, welche durch Lösungsmittel schwer angegriffen werden, ist die Ueberführung in den Zustand feinster Vertheilung von grösster Wichtigkeit, da weniger fein gepulverte Substanzen zu wenig Angriffspuncte bieten und sich sehr langsam oder nur unvollkommen lösen.

Je nach den Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen zerkleinert man dieselben durch Reiben oder Stossen in Mörsern von Porzellan, Eisen, Achat oder Stahl. **Stahlmörser** (auch **Diamantmörser** genannt) werden zur Zerkleinerung harter Mineralien, Gusseisen etc. benutzt. Die Einrichtung dieser Mörser ist aus Fig. 1 leicht ersichtlich. Man bringt die zu zerkleinernde Substanz in die Höhlung des kleinen Stahlblocks *a*, setzt das in einer Hülse sich bewegende Pistill *b* auf und führt mit dem Hammer senkrechte Schläge auf dasselbe. In einzelnen Fällen reicht die Zerkleinerung der zu untersuchenden Substanz im Mörser nicht aus, man ist genöthigt, durch Beuteln oder Schlämmen die weniger feinen Theilchen zu trennen und den Rückstand durch wiederholtes Pulvern und Beuteln nach und nach in eine gleichartige Masse überzuführen. Um eine Substanz zu **beuteln**, hat man nur nöthig, über

Fig. 1.



ein etwas breites Präparatenglas ein Stück feine Leinwand zu spannen und durch leichtes Aufklopfen des Glases die feinen Theilchen des Pulvers in das Präparatenglas überzuführen. Das auf der Leinwand zurückbleibende gröbere Pulver wird neuerdings zerkleinert und die erwähnte Operation so oft wiederholt, bis auf der Leinwand kein Rückstand zurückbleibt. Durch Schlämmen können natürlich nur diejenigen Substanzen fein vertheilt werden, welche keine in Wasser löslichen Bestandtheile enthalten und im feuchten Zustande nicht oxydirt werden. Man übergiesst unter Umrühren mit dem Pistill die zu schlämmende Substanz mit Wasser, lässt einige Augenblicke ruhig stehen und giesst die Flüssigkeit vorsichtig in ein Becherglas ab. Das im Mörser zurückbleibende Pulver wird mit dem Pistill weiter zerkleinert und das Abschlämmen mit Wasser wiederholt. Hat sich die im Becherglase befindliche Substanz abgesetzt, so giesst man das Wasser vorsichtig ab und trocknet den Bodensatz im Luftbade.

Zur Entfernung der hygroskopischen Feuchtigkeit müssen sämmtliche Substanzen vor dem Abwägen getrocknet werden.

Krystallisirte Salze, welche durch Liegen an trockener Luft Feuchtigkeit verlieren (verwittern), werden durch Pressen des feinen Pulvers zwischen Filtrirpapier von der hygroskopischen Feuchtigkeit befreit. Substanzen, welche durch Liegen an trockener Luft nicht, wohl aber verändert werden, wenn man dieselben auf 100° erhitzt, werden durch Liegenlassen im Exsiccator getrocknet. Das Austrocknen der Luft in diesen Apparaten geschieht am Besten mittelst concentrirter Schwefelsäure, mit welcher man die flache Porzellanschale *s* (Fig. 2) theilweise anfüllt. Die zu trocknende Substanz legt man auf den Metallring *r* und bewirkt luftdichten Verschluss. indem man die unten abgeschliffene, mit Talg eingeriebene Glasglocke *g* auf die mattgeschliffene Glasplatte *p* aufdrückt.

Leicht transportable Exsiccatoren, welche dazu dienen, heisse Tiegel oder Schalen vor dem Abwägen erkalten zu lassen. haben die in Fig. 3 abgebildete Form.

Substanzen, welche durch Trocknen bei erhöhter Tem-

peratur, 100 ° C., nicht zersetzt werden (Mineralien, auch gewisse organische Substanzen und Salze), werden stets im Luft-

Fig. 2.

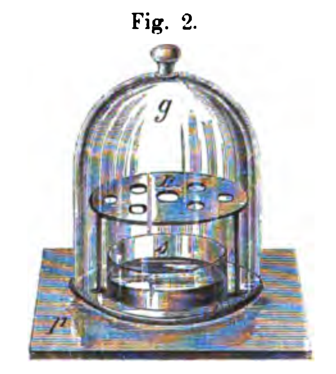
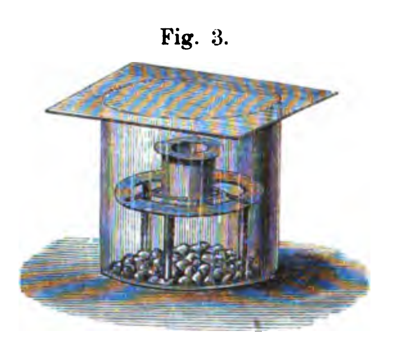


Fig. 3.



oder Oelbade bei 100 ° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Diese Apparate sind mit einem Thermometer und Gasregulator zu versehen, um die gewünschte Temperatur längere

Fig. 4.

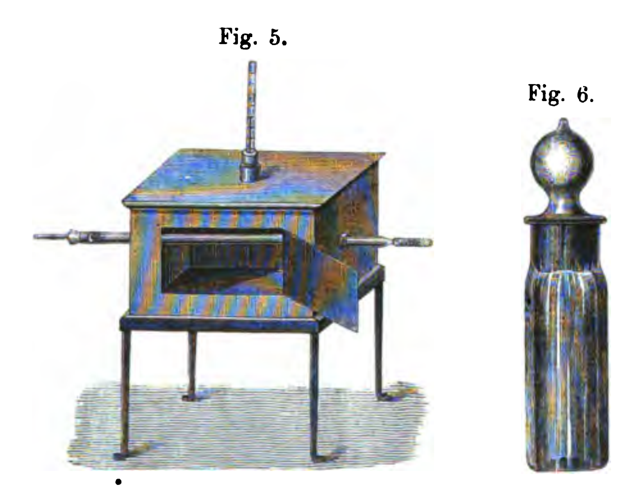


Zeit hindurch constant erhalten zu können. Fig. 4 zeigt die Einrichtung eines solchen Trockenapparates.

Um Substanzen in einem Gasstrome bei einer bestimmten Temperatur zu erhitzen, oder flüchtige Substanzen von nicht flüchtigen zu trennen (z. B. Schwefel in einem Gemenge mit Schwefelmetallen), benutzt man den Fig. 5 abgebildeten Trockenkasten.

Die getrocknete Substanz lässt man im Exsiccator erkalten und bereitet dieselbe zum Abwägen vor. Zu diesem

Fig. 5. Fig. 6.



Zwecke bringt man eine Quantität in ein trocknes Röhrchen, welches mit einem eingeschliffenen Stopfen gut verschlossen werden kann (Fig. 6), stellt oder legt dasselbe auf die linke Wagschale und bestimmt das Gewicht. Man bringt nun vorsichtig einen Theil der Substanz in das zur Auflösung derselben bestimmte Gefäss und wägt zurück. Die Differenz beider Gewichtsmengen drückt die Menge angewandter Substanz aus.

Die Manipulation des Wägens ist eine sehr einfache. Hat man das die Substanz enthaltende Röhrchen auf die linke Wagschale gelegt, so versucht man durch Auflegen eines grösseren Gewichtsstücks, z. B. eines 10 Grammstücks, annähernd das Gewicht zu ermitteln. Schlägt nach Loslösung der Arretirung die Zunge der Wage nach links, ist also das Gewicht zu schwer, so arretirt man zuerst die Wage wieder

und versucht das nächstfolgende Gewichtsstück, 5 g. Schlägt jetzt nach Loslösung der Arretirung die Zunge nach rechts, so setzt man (stets nach vorheriger Arretirung der Wage) zuerst das 2 Grammstück und, falls dies zu schwer, das 1 Grammstück auf die rechte Wagschale. Schlägt jetzt noch die Zunge nach rechts aus, so beträgt das Gewicht des Röhrchens zwischen 6 und 7 g. Man versucht nun in gleicher Weise, durch Auflegen von 0,5 oder 0,2 oder 0,2 + 0,1 etc., die Zehntel-Gramme festzustellen. Ist z. B. 0,5 g zu schwer und 0,4 g zu leicht, so liegt das Gewicht zwischen 0,4 und 0,5 g. Man legt nun zunächst 0,05 und, wenn die Zunge nach rechts schlägt, 0,02, 0,01 g auf die rechte Wagschale. Schlägt nach Auflegen von 0,01 g z. B. die Zunge der Wage noch nach rechts, so ist noch das fehlende an Milligrammen zu bestimmen. Es ist nicht rathsam, diese kleinen Gewichte ebenfalls auf die Wage zu legen, sondern zweckmässiger, die fehlenden Milligramme durch Auflegen eines Centigrammhäkchens (Reiters) auf den in ganze und Zehntelmilligramme getheilten Wagebalken zu bestimmen. Hat man z. B. den Reiter auf die mit 4 (mg) bezeichnete Theilung des Wagebalkens aufgesetzt, so löst man die Arretirung los, lässt die Wage schwingen und beobachtet (nach Schliessung der Wagethüren), ob die Zunge gleiche Theilstriche an der unten angebrachten Theilung ausschlägt. Man schiebt, je nach dem Ausschlag, den Reiter nach der linken oder rechten Seite des Balkens, bis gleicher Ausschlag der Zunge auf beiden Seiten der Scala erfolgt.

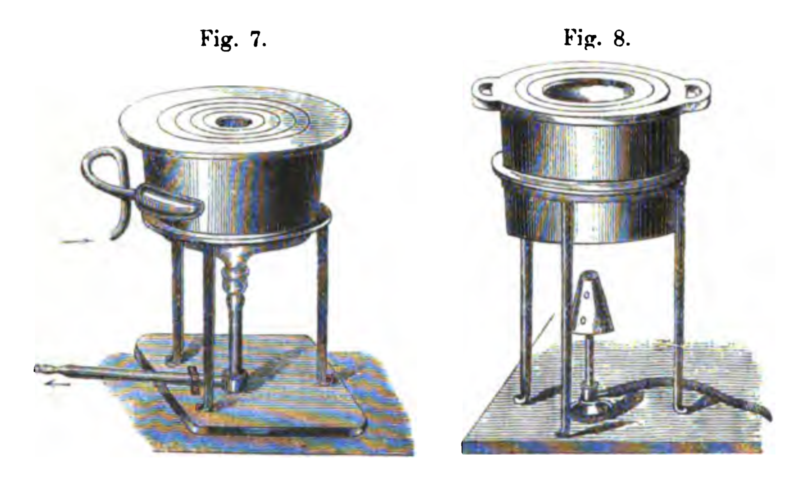
Um Irrthümer beim Aufschreiben des Gewichts der abgewogenen Substanz zu vermeiden, addirt man zunächst das Gewicht aus den Lücken im Gewichtskasten und controllirt dasselbe beim Abnehmen der einzelnen Gewichtsstücke von der Wage. Man darf niemals ausser Acht lassen, dass das Gefäss, dessen Gewicht zu bestimmen ist, vollständig erkaltet sein muss, da durch Ausstrahlung von Wärme auf den Balken die eine Wagschale gehoben und das Gewicht zu gering gefunden wird.

Ist die zu untersuchende Substanz gewogen, so bringt man dieselbe in Lösung. Ueber die anzuwendenden Lösungs-

mittel kann ich mich auf den ersten Theil des Handbuches beziehen.

In Wasser lösliche Verbindungen bringt man direct in Bechergläsern in Auflösung, in welchen auch die Fällung vorgenommen werden kann. Substanzen, welche durch Digeriren mit Säuren zersetzt werden müssen, erwärmt man in Porzellanschalen im Sand- oder Wasserbade und bedeckt die Schale mit einem Uhrglase, bis die Zersetzung erfolgt ist. Der Ueberschuss an Säure wird, wenn man Dampf zur Verfügung hat,

Fig. 7. Fig. 8.



im Dampfbade, sonst im Wasserbade verdampft. Fig. 7 und 8 zeigen die Einrichtung eines Dampf- resp. Wasserbades.

Um die einzudampfenden Flüssigkeiten vor Verunreinigung zu schützen, hat *V. Meyer* eine Schutzvorrichtung construirt, deren Einrichtung aus Figur 9 ersichtlich ist.

Substanzen, welche durch Säuren gar nicht oder nur wenig angegriffen werden, zersetzt man in der Regel durch Schmelzen im Platintiegel über dem Gebläse (Fig. 10) mit Kaliumnatriumcarbonat und giesst die flüssige Schmelze auf eine unglasirte Porzellanplatte oder auf ein Platinblech oder in eine Platinschale aus. Wendet man diese Methode z. B. zur Zersetzung eines in Säuren unlöslichen Silicats (Glas, Feldspath etc. etc.) an, so bringt man die erkaltete Schmelze nebst Tiegel in eine Platin- oder Porzellanschale, übergiesst mit Wasser und fügt,

nachdem man die Schale mit einem Uhrglase bedeckt hat, nach und nach verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu. Erfolgt

Fig. 9.



Fig. 10.



kein Aufbrausen mehr, sind also die Carbonate in Chloride übergeführt, so spritzt man mit der Spritzflasche (Fig. 11) das Uhrglas ab, hebt mit einem Glasstabe den Tiegel aus der Flüssigkeit heraus, spritzt denselben zunächst von aussen ab und reinigt das Innere des Tiegels durch wiederholtes Ausspülen mit destillirtem Wasser.

Fig. 11.



Wie schon in der Einleitung erläutert wurde, besteht das Prinzip der Gewichtsanalyse darin, die zu bestimmenden Körper entweder als solche abzuscheiden oder dieselben in unlösliche Verbindungen von constanter Zusamensetzung überzuführen. Die in der quantitativen Analyse am meisten vorkommende Manipulation ist also die Fällung. Dieselbe wird in der Regel in Bechergläsern ausgeführt. Die Anwendung der letz-

teren ist stets ausgeschlossen, wenn zur Fällung kaustische oder kohlensaure Alkalien (z. B. bei der Abscheidung der Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom, Nickel oder Kobalt, mittelst Ammoniak resp. Kali- oder Natronlauge) verwandt werden müssen, da dieselben, besonders in der Wärme, Glas stark angreifen und somit Bestandtheile des letzteren in die Niederschläge überführen.

Für solche Fällungen bedient man sich einer Platin- oder Porzellanschale. Eine allgemeine Regel, wie die Fällung auszuführen ist, lässt sich nicht geben, da in einem Falle ein Ueberschuss des anzuwendenden Reagens erforderlich und im anderen Falle ein Ueberschuss des Fällungsmittels schädlich ist. So können z. B. Aluminium und Chrom nicht als Hydroxyde mit Kali- oder Natronlauge gefällt werden, da beide Niederschläge im Ueberschuss dieser Fällungsmittel leicht löslich sind. Aus diesem Grunde verwendet man Ammoniak und fügt, da die Hydroxyde genannter Metalle auch im Ueberschuss dieses Reagens nicht ganz unlöslich sind, so viel Ammoniak zu der zu fällenden Flüssigkeit hinzu, bis dieselbe schwach alkalisch reagirt, event. entfernt man einen Ueberschuss des Reagens durch Erhitzen der Flüssigkeit. Hat man sich überzeugt, dass die Fällung eine vollständige ist, so wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit von dem ersteren getrennt. Es ist unter keinen Umständen rathsam, diese Trennung eher zu bewirken, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt, d. h. die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. In vielen Fällen ist ein mehrstündiges Stehen der Flüssigkeit überhaupt erforderlich, um eine quantitative Abscheidung zu ermöglichen. So bilden sich die Niederschläge von Magnesium-Ammoniumphosphat, von Kobalt-Kaliumnitrit, Ammoniummolybdatphosphat, Kalium(Ammonium-)platinchlorid, Magnesium-, Zink-, Mangan-, Kobalt-, Nickeloxalat, erst nach und nach und ist zur vollständigen Ausfällung in den meisten Fällen ein etwa sechsstündiges, bei Kobalt-Kaliumnitrit z. B. selbst ein vierundzwanzigstündiges Stehen der Flüssigkeit erforderlich.

Die Trennung des ausgeschiedenen Niederschlages von

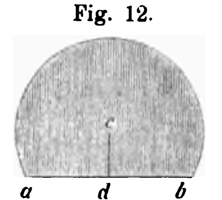
der überstehenden Flüssigkeit geschieht durch Filtration. Diejenigen Niederschläge, welche hartnäckig Antheile des Fällungsmittels mechanisch zurückhalten (z. B. alle durch Alkalihydroxyde oder Alkalicarbonate hervorgerufenen Fällungen), werden zweckmässig durch Decantation ausgewaschen. Man giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter, übergiesst den Niederschlag im Becherglase mit einer Quantität destillirten Wassers, lässt absitzen und wiederholt diese Manipulationen so oft, bis in der filtrirten Flüssigkeit keine fixen Bestandtheile mehr nachweisbar sind. Diese Art der Reinigung von Niederschlägen hat den grossen Uebelstand, dass das Filtrat sehr stark verdünnt wird, so dass, wenn es sich um Bestimmung mehrerer Bestandtheile handelt, dasselbe wiederum durch Eindampfen concentrirt werden muss. Auch setzt das Verfahren vollständige Unlöslichkeit der Niederschläge in grösseren Quantitäten Wasser voraus, was nicht immer der Fall ist. Viel einfacher und sicherer gelangt man zum Ziele, wenn man die Flüssigkeit, welche dem Niederschlage anhaftet, durch Absaugen auf dem Filter entfernt und das Auswaschen in gleicher Art bewirkt. Letzteres Verfahren ist ganz besonders zu empfehlen, wenn die Niederschläge voluminös (Eisen-, Aluminium-, Chromhydroxyd etc.) oder nicht ganz unlöslich (Magnesium-Ammoniumphosphat, Kalium(Ammonium-)platinchlorid etc.) sind. Man bedarf hierzu zunächst fehlerloser Trichter, welche in einem Winkel von 60 Grad geneigt sind, ferner, um ein Reissen des Filters zu verhüten, ein aus Platinblech gefertigtes kleines Trichterchen. Bunsen, welcher dieses ausgezeichnete Verfahren eingeführt hat, beschreibt die Anfertigung dieser Platinconus mit folgenden Worten [1]: Man lackt in den sorgfältig gewählten Glastrichter ein den Wänden genau anliegendes Filter von Schreibpapier an seinem oberen Rande mit einigen Siegellacktropfen fest, durchtränkt dasselbe mit Oel und giesst es mit Gypsbrei, in den, so lange er noch flüssig ist, eine kleine Handhabe gesteckt wird, aus. Nach einigen Stunden lässt sich der von dem geölten Papiere umgebene,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **148.** 129.

dem Trichter genau entsprechende Gypsconus an der Handhabe herausnehmen. Derselbe wird nun mit seiner abermals aussen geölten Papierhülle in ein 4—5 cm hohes, mit Gypsbrei ausgefülltes Tiegelchen gesteckt, nach dem Erhärten des Gypsbreies wieder entfernt und alles den Gypsgüssen anhängende Papier abgenommen und nöthigenfalls durch Abreiben mit den Fingern beseitigt. Man erhält auf diese Weise einen massiven Conus und einen Hohlconus, die genau in einander passen und dem Neigungswinkel der Wände des Glastrichters auf das Vollkommenste entsprechen. Um mit Hülfe desselben das Platintrichterchen anzufertigen, schneidet man das Fig. 12 in natürlicher Grösse abgebildete Platinblech, von dem 1 Quadratcentimeter ungefähr 0,15 g wiegt, aus und macht mit der Scheere vom Centrum *c* aus senkrecht auf die Sehne *ab* den Einschnitt *cd*. Nachdem man das Platinblech durch Ausglühen in einer Lampenflamme weich gemacht, legt man den massiven Gypsconus so an dasselbe, dass dessen Spitze sich bei *c* befindet, drückt den Lappen *cdb* der Gypsfläche genau an und wickelt den übrigen Theil des Platinblechs so dicht als möglich anschliessend ebenfalls um den Conus. Man vollendet die richtige Form, indem man das Trichterchen nach dem abermaligen Ausglühen dem Gypsconus wieder mit der Hand anschmiegt und diesen mit dem darauf steckenden Platintrichter in den Hohlconus unter festem Andrücken eindreht. Der Platintrichter, welcher in seiner Spitze keine Licht durchlassende Oeffnung zeigen darf, besitzt schon ohne alle Löthung eine solche Festigkeit, dass man ihn unmittelbar zu allen Zwecken benutzen kann.

Fig. 12.



Zur Erreichung des gedachten Zieles ist es also nothwendig, dass unter Verdünnung der Luft die Filtration durch Absaugen der Flüssigkeit bewerkstelligt wird. Man steckt hierzu den mit Platinconus und Filter versehenen Trichter [1])

---

[1]) Man drückt mit dem Zeigefinger ein Filter fest in die Spitze des Conus, befeuchtet dasselbe mit Wasser und legt es unter Andrücken

in die eine Oeffnung eines doppelt durchbohrten Kautschuckstopfens, drückt die Trichterröhre etwa 6 cm unter dem Stopfen durch, steckt in die zweite Durchbohrung ein kurzes rechtwinkeliges Glasrohr und setzt dann den Kautschuckstopfen in den Hals einer dickwandigen Kochflasche ein. In neuerer Zeit benutzt man auch vielfach Kolben mit seitlichen Ansatz-

Fig. 13.



Fig. 14.



röhren und bewirkt den nothwendigen Verschluss durch Aufsetzen einer durchbohrten Kautschuckkappe. Fig. 13 u. Fig. 14 veranschaulichen derartige Vorrichtungen. Die Verdünnung der Luft in dem Kolben geschieht am einfachsten mittelst eines Aspirators, welchen man mit Hülfe eines Kautschuckschlauches mit dem rechtwinkligen Rohr verbindet.

Eine viel grössere Druckdifferenz und somit schnellere Filtration erzielt man natürlich, wenn man den Filtrirkolben mit einer Wasserluftpumpe oder einer mit der Maschine getriebenen Saugpumpe in Verbindung setzt.

Seit Bekanntwerden der Bunsen'schen Wasserluftpumpe sind eine ganze Anzahl ähnlicher Apparate construirt worden, welche mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen.

Es mögen noch einige Bemerkungen über das anzuwendende Filtrirpapier, sowie über die Manipulation des Filtrirens Platz finden. Das im Handel unter verschiedener Be-

---

mit dem Finger fest an die Wände des Trichters an, so dass beim Ansaugen keine Luftblase zwischen Trichter und Filter circuliren kann.

zeichnung vorkommende Filtrirpapier enthält stets grössere oder kleinere Mengen von fixen Bestandtheilen (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk etc.), welche zum grössten Theile durch Behandeln mit verdünnten Säuren in Lösung gehen. Es ist demnach selbstverständlich, dass solche Papiere zu genauen, wissenschaftlichen Analysen nicht ohne Weiteres verwandt werden können und eine Entfernung der fixen, in Säuren löslichen Bestandtheile vorhergehen muss. Die Reinigung des Filtrirpapiers erreicht man am Besten dadurch, dass man dasselbe (man verwendet direct die fertig geschnittenen Filter) in einer Platinschale mit einem Gemisch von etwa gleichen Theilen verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure übergiesst, einige Tage in der Kälte stehen lässt und alsdann das Papier so lange mit destillirtem Wasser auswäscht, bis durch Silbernitrat keine Chlorwasserstoffsäure mehr nachweisbar ist. Das ausgewaschene Papier wird in der Platinschale im Wasserbade getrocknet.

Für technische Analysen genügt es, den Aschengehalt des Papiers zu bestimmen und denselben in Abzug zu bringen. Man stellt sich zu diesem Zwecke mit Hülfe einer Schablone Filter von bestimmter Grösse her, tarirt einen Platintiegel und verascht succesive etwa 12 Stück Filter. Der Rückstand wird gewogen und ein Zwölftel des Gewichts für jedes Filter in Anrechnung gebracht.

Die Grösse eines Filters richtet sich ausschliesslich nach der Menge des zu bestimmenden Niederschlages und nicht nach der Menge der zu filtrirenden Flüssigkeit. Je grösser die Papierfläche, um so mehr Flüssigkeit zum Auswaschen des Niederschlages ist nothwendig und um so mehr Schwierigkeiten bietet die Einäscherung des Filters.

Als Hauptregel beim Filtriren ist zu beachten, dass man stets die Flüssigkeit an einem abgerundeten Glasstabe auf das Filter ausgiesst und den Strahl der Flüssigkeit auf die Seitenfläche des Filters richtet. Um einen Verlust beim Filtriren zu vermeiden, bestreicht man den Ausguss des Becherglases oder der Schale mit etwas Talg und füllt das Filter etwa zu zwei Drittel mit Flüssigkeit an. Selbstverständlich muss man

sich hüten, den Niederschlag während des Filtrirens aufzurühren, da derselbe die Poren des Papiers mehr oder weniger verschliesst, und die Filtration verzögert wird. Ist die Flüssigkeit abgegossen, so bringt man schliesslich den Niederschlag nach und nach auf's Filter und entfernt mit Hülfe der Spritzflasche und einer Federfahne. die letzten Reste desselben aus dem Becherglase.

Bei der Filtration von Schwefelmetallen, welche sich an der Luft leicht oxydiren (Schwefelkupfer etc.), ist es nothwendig, die Luft möglichst abzuhalten, was durch Auflegen von Glasplatten oder Uhrgläsern auf Trichter und Becherglas erreicht wird. Zur Auswaschung solcher Niederschläge muss man sich des Schwefelwasserstoffwassers bedienen und, um eine Oxydation des Niederschlages zu verhüten, in einzelnen Fällen (z. B. beim Schwefelzink) noch etwas Ammoniumnitrat der Waschflüssigkeit hinzufügen. Bedient man sich bei der Filtration einer Saugpumpe, so saugt man so viel als möglich die Flüssigkeit von dem filtrirten Niederschlag ab, so dass derselbe zusammensintert, spritzt mit der Spritzflasche Waschflüssigkeit auf und setzt Absaugen und Auswaschen so lange fort, bis der Niederschlag vollkommen rein ist. Ob ein Niederschlag rein ist oder nicht, lässt sich unter allen Umständen daran erkennen, dass einige Tropfen des Filtrats, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Oft bedient man sich aber auch einzelner Reactionen auf Substanzen, welche im Filtrate sich befinden. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure oder Chloriden in der filtrirten Flüssigkeit prüft man z. B. direct auf diese durch Versetzen einiger, in einer Reagirröhre aufgenommene Tropfen des Filtrats mit Silbernitrat und setzt das Auswaschen des Niederschlages so lange fort, bis keine Trübung von Chlorsilber mehr eintritt. Bei der Trennung des Kupfers von Nickel durch Fällung des ersteren als Schwefelkupfer würde man die Reinheit des filtrirten Niederschlages in der Art prüfen, dass man einige Tropfen des Filtrats mit Ammoniak versetzt. So lange noch Nickel im Niederschlage enthalten ist, wird eine Trübung oder Färbung von Schwefelnickel entstehen.

Je nach den Eigenschaften der Niederschläge ist demnach die Behandlung derselben beim Auswaschen eine verschiedene. Wenn man von den Schwefelmetallen absieht, so wird der grössere Theil der Niederschläge einfach durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von den in Lösung befindlichen Substanzen befreit. Ausnahme hiervon machen nur diejenigen Verbindungen, welche zur quantitativen Abscheidung durch ein Reagens noch besonderer Zusätze bedürfen, so z. B. Magnesium-Ammoniumphosphat, welches in einer mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit gefällt und mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen werden muss, das Kalium- und das Ammoniumplatinchlorid, welche nur in Alkohol unlöslich sind und mit letzterem ausgewaschen werden, der durch Ammoniummolybdat in Phosphorsäure enthaltenden Lösungen hervorgerufene Niederschlag, welcher entweder durch Auswaschen mit dem Reagens oder mit Ammoniumnitrat gereinigt wird etc.

Die weitere Behandlung der Niederschläge behufs Gewichtsbestimmung derselben richtet sich ebenfalls nach deren speciellen Eigenschaften. Verbindungen, welche durch Glühen sich verflüchtigen oder zersetzen, können zur Ueberführung in den wasserfreien Zustand nicht im gewogenen Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden. Solche Niederschläge werden auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei einer Temperatur zwischen 110—120 ° C. im Luftbade getrocknet und mit dem Filter zurückgewogen. Um Anziehung von Wasser während des Abwägens zu verhüten, trocknet man sowohl das leere als das Filter mit dem Niederschlag entweder zwischen zwei aufeinanderpassenden, abgeschliffenen und mit einer Klammer verschliessbaren Uhrgläsern, oder man bringt das Filter in ein mit eingeschliffenem Stopfen verschliessbares Röhrchen (Fig. 2) und trocknet so lange, bis das Gewicht constant ist. Dieses Verfahren wird z. B. zur Bestimmung von Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid, Arsentrisulfid, Arsenpentasulfid, Antimontrisulfid und -pentasulfid etc. angewendet. Verbindungen, welche durch die Kohle des Filters nicht reducirt werden (es sind vorzugsweise solche ohne reducirbare Metalle), können sammt Filter in einem vorher schwach

geglühten und nach dem Erkalten gewogenen Tiegel erhitzt werden. Man faltet das Filter am oberen Ende zusammen, legt dasselbe in einen Tiegel und erhitzt den bedeckten Tiegel mit einer kleinen Flamme so lange, als noch sichtbare Gase zwischen Tiegelrand und Deckel entweichen. Durch Schiefstellen und etwas stärkeres Erhitzen des halb zugedeckten Tiegels erreicht man nun leicht das vollständige Verbrennen der rückständigen sehr porösen Kohle.

Bei leicht reducirbaren Niederschlägen muss das Filter sorgfältig vom Niederschlage getrennt werden. Man bringt den Niederschlag in den Tiegel, entfernt die anhaftenden Reste durch Reiben der Papierflächen des Filters gegeneinander und verbrennt letzteres auf dem umgekehrten Tiegeldeckel. Schliesslich erhitzt man mit der Gasflamme den Deckel so lange, bis alle Kohle verbrannt ist, und legt den Deckel in umgekehrter Lage auf den Tiegel. Behandelt man in gedachter Art z. B. Bleisulfat, so wird durch Verbrennen des Filters auf dem Tiegeldeckel der noch anhaftende Theil durch die Kohle des Filters zu Blei reducirt. Man muss also zunächst das Blei wiederum in Sulfat überführen. Zu diesem Zwecke befeuchtet man den auf dem Tiegeldeckel befindlichen Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure, erwärmt schwach, fügt nach erfolgter Lösung des Bleis einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu und verdampft zur Trockne. Der Ueberschuss an Schwefelsäure wird durch stärkeres Erhitzen des Rückstandes mit der Gasflamme entfernt.

Selbstverständlich dürfen reducirbare Niederschläge nicht durch Glühen im Platintiegel bestimmt werden, da die reducirten Metalle (auch Phosphor, entstanden durch Glühen und Reduction von Magnesium-Ammoniumphosphat) sich sofort mit dem Platin legiren und den Tiegel zerstören. Ob ein Niederschlag schwach oder stark geglüht werden soll, hängt lediglich von den Eigenschaften desselben ab. So reicht für Chlorsilber schon eine Temperatur von etwa 120° aus, während die aus Silicaten abgeschiedene Kieselsäure mit der Gebläselampe stark geglüht werden muss, um vom Wasser befreit zu werden. In der Regel aber ist schwache Rothgluth ausreichend.

Calciumcarbonat $CaCO_3$.

Kalkspath. Marmor.

Es. soll hier nur die Bestimmung des *Calciums* ausgeführt werden [1]). Zu diesem Zwecke werden 0,2—0,3 g der vorher bei 100 ° C. getrockneten Substanz in einem ungefähr 200 ccm haltenden, schief gestellten Becherglase in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die mit 100—150 ccm Wasser verdünnte Auflösung mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Die Fällung des Calciums geschieht als Calciumoxalat. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, versetzt dieselbe mit Ammoniumoxalat in geringem Ueberschuss, lässt den Niederschlag etwa 6 Stunden lang an einem warmen Orte absitzen und filtrirt. Wenn man die Fällung des Calciumoxalats in der Art vornimmt, dass man zu der heissen Flüssigkeit zuerst tropfenweise das Reagens unter Umrühren hinzufügt und nach und nach mehr Ammoniumoxalat zugibt, so fällt das Calciumoxalat in Form eines schweren pulverigen Niederschlages aus, welcher leicht zu filtriren und auszuwaschen ist [2]). Das Calciumoxalat wird nach vollständigem Auswaschen mit heissem Wasser [3]), ohne vorheriges Trocknen, in einen Platintiegel gebracht und nun in Calciumcarbonat oder, was vorzuziehen ist, in Calciumoxyd übergeführt. Um Nieder-

---

[1]) Ueber die Bestimmung der Kohlensäure siehe Dolomit.

[2]) Diese Massregel ist überhaupt zur Fällung aller Niederschläge zu empfehlen.

[3]) Man wäscht so lange aus, bis das Filtrat durch Silbernitrat nicht getrübt wird.

schlag und Filter zu trocknen, bezw. letzteres zu veraschen, wickelt man den Niederschlag in das feuchte Filter ein und erhitzt den bedeckten Tiegel mit Hülfe einer Flamme eines Bunsenschen Brenners ganz gelinde, so lange als noch Dämpfe zwischen Tiegel und Deckel entweichen, lässt alsdann durch Wegnehmen des Deckels und Schrägstellen des Tiegels Luft hinzutreten und erhitzt bei derselben Temperatur fort, bis die Kohle verbrannt und der Rückstand weiss ist. Durch ganz schwaches Erhitzen geht das Calciumoxalat in Carbonat über. Da letzteres indess leicht weiter zu Calciumoxyd zersetzt wird, so ist man zur Bestimmung des Calciums als Carbonat genöthigt, den etwa entstandenen kaustischen Kalk in Carbonat überzuführen. Zu diesem Zwecke befeuchtet man den Rückstand nach dem Erkalten des Tiegels mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonat und erhitzt nochmals ganz schwach. Man muss diese Operation so oft wiederholen, bis ein constantes Gewicht erhalten wird.

Zur Ueberführung des Calciumcarbonats in Oxyd braucht man nur das Glühen des Niederschlages über dem Gebläse bis zum constanten Gewicht fortzusetzen. Man glüht vorerst etwa 5 Minuten lang und sieht zu, ob nach weiterem Glühen das Gewicht des Niederschlages noch abnimmt.

Kupfersulfat $CuSO_4 + 5H_2O$.

Kupfervitriol.

Bestimmung des Kupfers als Oxyd. CuO.

Man erhitzt die Auflösung von ungefähr 1 g Kupfersulfat in circa 150 ccm Wasser in einer Porzellanschale zum Kochen, fügt nach und nach reine Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss hinzu und setzt das Kochen der Flüssigkeit noch einige Minuten fort. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird die klare Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser übergossen, nochmals gekocht und diese Operation noch einige Male wiederholt, so dass der Niederschlag frei von Alkali ist, ehe derselbe auf's Filter ge-

bracht wird. Das Auswaschen des auf dem Filter befindlichen Niederschlages mit heissem Wasser wird so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen des Filtrats, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen.

Zur Bestimmung des Kupferoxyds kann man nun, wie beim Calciumcarbonat angegeben wurde, verfahren und den noch feuchten Niederschlag sammt Filter in einen gewogenen Porzellantiegel bringen und erhitzen. Hierbei darf man aber nicht übersehen, dass durch die Kohle des Filters ein Theil des Kupferoxyds in metallisches Kupfer übergeführt wird. Um letzteres wiederum in Oxyd zurückzuführen, befeuchtet man den Inhalt des Tiegels nach dem Erkalten mit wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, entfernt den Ueberschuss der letzteren durch vorsichtiges Erwärmen und erhitzt schliesslich mit Hülfe der einfachen Bunsen'schen Gaslampe bis zum constanten Gewicht.

Bestimmung des Kupfers als Rhodanür. $Cu_2(CNS)_2$.

Die Lösung von circa 1 g Kupfersulfat in etwa 100 ccm kaltem Wasser versetzt man mit ungefähr 50 ccm wässeriger, schwefeliger Säure und fügt nach und nach Rhodankalium in geringem Ueberschuss hinzu. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so filtrirt man denselben auf einem vorher bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter ab und wäscht durch Decantation mit kaltem Wasser so lange aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. Das Kupferrhodanür wird bei 105—110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Bestimmung der Schwefelsäure beruht auf der Unlöslichkeit des Baryumsulfats ($BaSO_4$) in Wasser und verdünnten Säuren. Zur Ueberführung in diese Verbindung fügt man zu der Auflösung von circa 1 g Kupfersulfat in 150 bis 200 ccm Wasser, 5—10 ccm verdünnte Chlorwasserstoffsäure, erhitzt zum Kochen und setzt unter fortwährendem Erhitzen und Umrühren tropfenweise Chlorbaryum in geringem Ueberschuss hinzu. Man verfährt, wie zur Fällung des Cal-

ciumoxalats angegeben wurde. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtrirt man ab und wäscht mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber mehr gibt. Mit dem Niederschlag verfährt man wie gewöhnlich. Da durch die Kohle des Filters das Baryumsulfat partiell in Sulfid übergeführt werden kann, so befeuchtet man nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salpetersäure und glüht noch kurze Zeit bei Luftzutritt.

Wasserbestimmung. Dieselbe ist leicht auszuführen, wenn man eine gewogene Menge Kupfervitriol zuerst längere Zeit im Luftbade auf etwa 120° C. und alsdann über einer einfachen Gaslampe weiter erhitzt, bis das Gewicht des Rückstandes constant ist. Um Zersetzung des wasserfreien Kupfersulfats zu verhüten, darf der Boden des Tiegels nur bis zur dunklen Rothgluth erhitzt werden.

Eisensulfat $FeSO_4 + 7 H_2O$.

Eisenvitriol.

Bestimmung des Eisens. Die wässerige Auflösung des lufttrockenen Salzes (circa 1 g) wird zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure versetzt und erwärmt. Hat die Lösung eine gelbrothe Farbe angenommen, so fügt man Ammoniak in einigem Ueberschuss hinzu, erwärmt einige Zeit im Wasserbade und filtrirt den rothbraunen Niederschlag von Eisenhydroxyd ab. Derselbe wird durch Decantation mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und im Platin- oder Porzellantiegel über der einfachen Gaslampe wie gewöhnlich geglüht. Es ist zweckmässig, den geglühten Niederschlag mit einigen Tropfen Salpetersäure zu befeuchten und das Erhitzen zu wiederholen.

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht am Besten in der vom Eisenhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit. Dieselbe wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und in der Siedhitze mit Chlorbaryum gefällt. Das Baryumsulfat wird, wie beim Kupfervitriol näher angegeben, bestimmt.

Um den Wassergehalt des Eisenvitriols zu ermitteln, kann man nicht auf die Art verfahren, dass man eine abgewogene Menge in einem Tiegel bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, indem hierbei das Eisenoxydulsalz allmälig in Eisenoxydsalz übergeht. Das Trocknen muss daher bei Ausschluss der Luft geschehen. Zu diesem Ende tarirt man ein kleines Glaskölbchen von schwer schmelzbarem Glase [1], bringt die Substanz hinein (ungefähr 0,5 g) und bestimmt das Gewicht. Man zieht nun die Röhre des Kölbchens, etwa 2 cm von der Kugel entfernt, zu einer Spitze aus, indem dieselbe gleichzeitig retortenförmig umgebogen wird, und erhitzt dann den Inhalt der Kugel, bis alles Wasser aus dem Halse der Retorte ausgetrieben ist [2]. Treten keine Wasserdämpfe mehr auf, so wird, während die Kugel noch heiss ist, die Spitze der Röhre zugeschmolzen und der Apparat erkalten gelassen. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze ab und wägt nun das Kölbchen inclusive Spitze wieder zurück [3].

Chlorbaryum $BaCl_2 + 2 H_2O$.

Das Baryum wird durch Ueberführung der Verbindung in Carbonat oder in Sulfat bestimmt. Zur Ausführung der ersteren Bestimmung versetzt man die wässerige Auflösung von 0,5—1 g Substanz mit Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss und erwärmt einige Stunden gelinde auf dem Sandbade. Der Niederschlag wird mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und über der Bunsen'schen Gaslampe schwach geglüht.

Die Bestimmung des Baryums als Sulfat geschieht durch Fällen der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. (Siehe Bestimmung der Schwefelsäure im Kupfervitriol.)

---

[1] Dieses Kölbchen wird leicht durch Anblasen einer kleinen Kugel an ein Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase hergestellt.

[2] Der Eisenvitriol verliert sämmtliches Wasser bei ungefähr 280° C.

[3] Methode zur directen Bestimmung des Wassers, siehe Dolomit.

Zur Bestimmung des Chlors versetzt man die erwärmte Auflösung mit Silbernitrat, welches man mit etwas Salpetersäure angesäuert hat[1], und rührt die Flüssigkeit beständig mit einem Glasstabe um, wodurch sich das Chlorsilber leicht zusammenballt und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rasch klar erscheint. Die klare Flüssigkeit wird filtrirt und das Chlorsilber durch Decantation mit heissem Wasser, welchem man einige Tropfen Salpetersäure zufügt, ausgewaschen (bis das Filtrat keine Reaction auf Silber mehr zeigt); schliesslich bringt man den Niederschlag mit Hülfe einer Federfahne auf das Filter. Nach dem Trocknen sammelt man das Chlorsilber möglichst vollständig in einen Porzellantiegel und äschert das Filter auf dem umgelegten Deckel des Tiegels ein. Die noch an dem Filter anhaftenden Theilchen von Chlorsilber werden hierbei zu Silber reducirt, welches wieder in Chlorsilber umgewandelt werden muss. Man befeuchtet nach dem Erkalten die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure, erwärmt schwach und versetzt dann mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit wird vorsichtig verdampft, der Deckel in umgekehrter Lage auf den Tiegel gelegt und letzterer so lange erhitzt (wozu man sich der gewöhnlichen Gaslampe bedient), bis der Inhalt desselben zu schmelzen beginnt. Anstatt das Chlorsilber im Porzellantiegel zu schmelzen, kann man dasselbe auch auf ein bei 120° C. getrocknetes Filter bringen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht trocknen. Da das Chlorsilber leicht durch directes Sonnenlicht geschwärzt, reducirt wird, so ist dies bei der Fällung etc. abzuhalten.

Der Wassergehalt des Salzes kann durch ganz schwaches Erhitzen einer gewogenen Menge von Chlorbaryum bestimmt werden.

---

[1] Man darf nicht etwa die heisse wässerige Auflösung zuerst mit Salpetersäure ansäuern und dann erst Silbernitrat hinzufügen, weil hierbei stets Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt wird.

Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7 H_2O$.

Zur Bestimmung des Magnesiums werden 1—1,5 g des lufttrocknen Salzes in etwa 50 ccm Wasser gelöst, mit Chlorammonium und alsdann mit 1/3 Volumen der Flüssigkeit Ammoniak versetzt. Ist eine genügende Menge von Chlorammonium vorhanden, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag von Magnesiumhydroxyd; im anderen Falle fügt man noch soviel Chlorammonium hinzu, bis der entstandene Niederschlag gelöst ist. Die klare Flüssigkeit wird tropfenweise und unter Umrühren mit einer Auflösung von Natrium-Ammoniumphosphat (Phosphorsalz) versetzt[1]), wodurch ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat entsteht. Ist die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit klar geworden, so wird der Niederschlag abfiltrirt, mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht und 3 Thln. Wasser vollständig ausgewaschen (bis das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber mehr gibt) und getrocknet. Der Niederschlag wird dann in einen Porzellantiegel[2]) gebracht, mit Salpetersäure befeuchtet, das vom Niederschlage sorgfältig gereinigte Filter auf dem Deckel gesondert eingeäschert und nun der Niederschlag zuerst längere Zeit ganz schwach und nach und nach stärker über der gewöhnlichen Bunsen'schen Gaslampe bis zum constanten Gewichte geglüht. Ist die Farbe des Niederschlages nach dem Glühen nicht rein weiss, so befeuchtet man denselben nochmals mit einigen Tropfen Salpetersäure und glüht wiederholt. Der Rückstand ist Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$.

Bestimmung des Magnesiums als Magnesium-

---

[1]) Wendet man zur Fällung Natriumphosphat an, so muss die Flüssigkeit zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlags mindestens 12 Stunden lang stehen.

[2]) Es ist nicht rathsam, zum Glühen einen Platintiegel zu benutzen, da bei unvollständiger Einäscherung des Filters leicht Phosphorsäure reducirt werden kann, was eine Zerstörung des Tiegels zur Folge hat.

oxyd[1]). Lösliche Magnesiumsalze geben in neutraler oder schwach saurer Lösung[2]) mit Ammoniumoxalat lösliches Magnesium-Ammoniumoxalat, welches auf Zusatz von concentrirter Essigsäure unter Abscheidung von Magnesiumoxalat zersetzt wird. Zur quantitativen Abscheidung des Magnesiums als oxalsaures Salz versetzt man die wässerige Lösung von 1—1,5 g Substanz, deren Volumen etwa 25 ccm beträgt, mit einer Lösung von Ammoniumoxalat, oder man löst etwa 1,5—2 g festes Ammoniumoxalat unter Erwärmen in der zu fällenden Flüssigkeit auf[3]), erhitzt zum Kochen, fügt ein der zu fällenden Flüssigkeit gleiches Volumen conc. Essigsäure (von 80—90 %) nach und nach hinzu[4]) und setzt das Kochen unter stetigem Umrühren der Flüssigkeit noch einige Minuten fort. Ist die Menge der Magnesia nicht zu gering, so bildet sich auf Zusatz von Essigsäure gleich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag von Magnesiumoxalat, welcher sich nach Entfernung der Flamme rasch zu Boden setzt. Bei geringen Mengen von Magnesium entsteht dieser Niederschlag erst bei einigem Stehen der Flüssigkeit. In allen Fällen lässt man das mit einem Uhrglase bedeckte Gefäss etwa 6 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 50° stehen, filtrirt dann ab und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser vollständig aus. Das Magnesiumoxalat wird durch Glühen im Platintiegel in Magnesiumoxyd übergeführt. Um hierbei einen Verlust zu vermeiden, wickelt man den Niederschlag in das noch feuchte Filter ein. erhitzt den bedeckten Tiegel zuerst ganz schwach und verfährt zur Ueberführung des Magnesiumoxalats in Oxyd,

---

[1]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 373.

[2]) Enthält die zu fällende Flüssigkeit freie Säure, so muss dieselbe durch Eindampfen entfernt werden, da sich sonst Hydrooxalate bilden, welche durch Essigsäure nicht quantitativ umgesetzt werden.

[3]) Ist eine genügende Menge von Ammoniumoxalat vorhanden, so resultirt eine klare Auflösung; eventuell setzt man noch so viel von dem Reagens hinzu, als zur Ueberführung des Magnesiumoxalats in lösliches Doppelsalz erforderlich ist.

[4]) Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so überzeugt man sich, ob auf weiteren Zusatz von Essigsäure noch Fällung entsteht.

wie Seite 1, bei der Bestimmung des Calciums, angegeben wurde [1]).

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht, wie beim Kupfervitriol (S. 21) angegeben wurde.

Der Wassergehalt des Salzes ergibt sich, wenn man eine abgewogene Menge desselben bis zum constanten Gewicht bei einer Temperatur von 210 °C. trocknet.

Zinksulfat $ZnSO_4 + 7 H_2O$.

Zinkvitriol.

Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd. Die wässerige Auflösung des Salzes (von circa 1 g) wird in einer Platin- oder Porzellanschale [2]) zum Kochen erhitzt und nach und nach Natriumcarbonat in einigem Ueberschuss hinzugefügt. Man setzt das Kochen einige Minuten fort, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, giesst auf den Rückstand heisses Wasser und kocht wieder. Diese Operation muss so oft wiederholt werden, bis ein Tropfen des Filters, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das noch feuchte Zinkcarbonat wird sammt Filter in einen tarirten Platintiegel gebracht und die Einäscherung des Filters, wie beim Calciumcarbonat angegeben wurde, vorgenommen. Erhitzt man schliesslich den Tiegel zur schwachen Rothgluth, so geht das Zinkcarbonat leicht und vollständig in Oxyd über.

Das gewogene Zinkoxyd muss in jedem Falle auf einen Gehalt an Thonerde (Kieselsäure) geprüft werden.

---

[1]) Die oxalsauren Salze dürfen zuerst nur ganz schwach (im bedeckten Tiegel) erhitzt und darf die Temperatur erst ganz allmälig gesteigert werden. Erhitzt man den Tiegel gleich zum Rothglühen, so reisst das auftretende Kohlenoxydgas Theile des Niederschlages mit sich fort.

[2]) Nimmt man die Fällung in einem Glasgefässe oder einer Schale von schlechtem Porzellan vor, so enthält das Zinkcarbonat stets Kieselsäure und Thonerde. Diese bleiben zurück, wenn der geglühte Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt wird.

Zweite Methode. Das vorstehende, vielfach angewandte Verfahren besitzt verschiedene Uebelstände. Nimmt man die Fällung nicht in Platingefässen vor, so enthält das Zinkcarbonat stets nachweisbare Mengen der Bestandtheile des Porzellans. Dann ist die Entfernung des zur Fällung verwandten Natriumcarbonats eine sehr zeitraubende Operation. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man das Zink als oxalsaures Salz abscheidet und dieses durch Glühen in Zinkoxyd überführt [1]). Man fügt zu der, etwa 20—25 ccm betragenden wässerigen, neutralen oder schwach sauren Lösung des Salzes [2]) so viel neutrales Kaliumoxalat (1 Thl. Kaliumoxalat in 3 Thln. Wasser), bis der entstandene Niederschlag von Zinkoxalat sich unter Bildung von Zink-Kaliumoxalat wieder gelöst hat, erhitzt zum Kochen, fügt unter Umrühren der Flüssigkeit nach und nach [3]) concentrirte Essigsäure (von 80—90 %) hinzu und setzt das Kochen noch kurze Zeit fort. Die Menge von Essigsäure muss mindestens das Volumen der zu fällenden Flüssigkeit betragen. (Siehe Best. des Magnesiums als Oxyd.) Nach etwa sechsstündigem Stehen des gut bedeckten Gefässes bei circa 50° filtrirt man die Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichem Volumen conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser so lange aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterlässt, und führt das Zinkoxalat in Zinkoxyd über. Man verfährt hierzu, wie oben angegeben wurde. Bei ungenügendem Auswaschen des Zinkoxalats ist das erhaltene Oxyd mit Kaliumcarbonat verunreinigt, welches sich leicht zu erkennen gibt, wenn man den Niederschlag mit Wasser übergiesst und mit Lackmuspapier prüft. Reagirt der Rückstand alkalisch, so digerirt man einige Zeit im Wasser- oder Sandbade und entfernt die letzten Reste von Alkali durch Auswaschen des filtrirten Zinkoxyds mit heissem Wasser.

---

1) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 189.

2) Diese Art der Abscheidung des Zinks setzt eine möglichst säurefreie Lösung des Salzes voraus. Bei Gegenwart von freier Säure muss dieselbe durch Eindampfen vollständig entfernt werden.

3) Siehe Seite 26, Anmerkung 4.

Das rückständige Zinkoxyd wird nochmals geglüht und gewogen.

Bestimmung des Zinks als Schwefelzink. Die Abscheidung des Schwefelzinks kann entweder durch Schwefelammonium oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas bewirkt werden. Das auf Zusatz von Schwefelammonium gefällte Sulfid besitzt eine schleimige Beschaffenheit und ist viel schwieriger zu filtriren und auszuwaschen, als der dichtere, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag. Zur Ausführung des ersteren Verfahrens versetzt man die verdünnte Auflösung mit Ammoniumnitrat [1]), fügt Ammoniak hinzu, bis der hierdurch entstehende Niederschlag sich wiederum löst. erhitzt zum Kochen und versetzt mit Schwefelammonium in geringem Ueberschuss. Die Flüssigkeit darf nicht eher filtrirt werden, bis sich das Schwefelzink vollständig abgesetzt hat, was durch Stehenlassen an einem warmen Orte befördert wird. Der Niederschlag wird mit Wasser, welchem man eine kleine Menge Ammoniumnitrat hinzufügt, ausgewaschen, was am Besten, da derselbe leicht die Poren des Filters verstopft, durch Decantation geschieht.

Zur Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff versetzt man die wässerige Auflösung mit Natriumacetat im Ueberschuss, fügt einige Tropfen Essigsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe vollständig erkaltet ist. Das erhaltene Schwefelzink wird mit Wasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat zufügt, ausgewaschen.

Um das Schwefelzink als solches wägen zu können, muss es in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht werden. Das aus dem Kipp'schen Kugelapparat austretende Wasserstoffgas wird, um dasselbe von Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff zu befreien, zuerst durch eine Waschflasche, welche eine Lösung von Kaliumpermanganat in conc. Schwefelsäure enthält, dann durch eine mit Natronlauge gefüllte Flasche und

[1]) Durch Hinzufügen von etwas Ammoniumnitrat wird die Ausfällung des Schwefelzinks wesentlich beschleunigt.

schliesslich durch eine solche mit conc. Schwefelsäure geleitet. Um Explosionen zu vermeiden, schaltet man zweckmässig hinter der letzten Trockenflasche ein kleines Glasröhrchen ein, welches zwischen Baumwolle eingepresste Scheibchen von Drahtnetz enthält. (Fresenius.) Den trockenen Niederschlag bringt man, nachdem das vom Niederschlag sorgfältig gereinigte Filter auf dem Tiegeldeckel nach Befeuchten mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat verbrannt wurde, in einen Tiegel von unglasirtem Porzellan (sogenannten Rose-schen Tiegel), mengt mit etwas Schwefelpulver, bedeckt den Tiegel mit einem Porzellandeckel, welcher in der Mitte ein rundes Loch hat, und leitet nun mit Hülfe einer dünnen Porzellanröhre Wasserstoffgas in den Tiegel, während man diesen über der einfachen Gaslampe erhitzt. Das Erhitzen des Tiegels darf natürlich nicht eher stattfinden, bis alle Luft aus dem Apparat und Tiegel verdrängt ist. Nach 5—10 Minuten langem Glühen lässt man den Tiegel im Wasserstoffstrome erkalten.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wird eine gewogene Menge von Zinksulfat bei einer Temperatur von 220 °C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Bestimmung der Schwefelsäure wird wie S. 21 angegeben ausgeführt.

Nickelsulfat $NiSO_4$ [1]).

Zur Bestimmung des Nickels wird dasselbe in Nickelhydroxydul übergeführt und das durch Glühen des letzteren resultirende Oxydul (NiO) gewogen. Die Abscheidung des Nickelhydroxyduls wird am Besten in der Art ausgeführt, dass man zu einer circa 100 ccm betragenden Menge einer zehnprocentigen Kali- oder Natronlauge, welche in einer Platin- oder Porzellanschale [2]) zum Kochen erhitzt wird, die Nickel-

---

[1]) Zur Analyse benutzt man das wasserfreie Salz, welches man durch vorsichtiges, schwaches Erhitzen des krystallisirten Nickelsulfats, im Porzellan- oder Platintiegel, erhält, oder das leicht krystallisirbare Nickel-Ammoniumsulfat.

[2]) Ein Glasgefäss zur Fällung zu benutzen, ist gar nicht statthaft,

lösung hinzufügt, einige Minuten kocht, mit Wasser verdünnt, die überstehende klare Flüssigkeit filtrirt und den Niederschlag durch Auskochen mit Wasser reinigt. Da der Niederschlag hartnäckig etwas Alkali zurückhält, so muss das geglühte Nickeloxydul wiederholt mit heissem Wasser extrahirt werden.

Wie das Zink, so lässt sich auch das Nickel als Nickeloxalat abscheiden, welches durch Glühen in Nickeloxydul übergeführt wird [1]). Man verfährt, wie zur Bestimmung von Zink angegeben wurde.

Die Schwefelsäure wird als Baryumsulfat bestimmt. (Siehe Kupfervitriol S. 21.)

Kobaltsulfat $CoSO_4$ [2]).

Die Bestimmung des Kobalts geschieht, wie die des Nickels, durch Fällung mit Kali- oder Natronlauge. Da indess durch Glühen des durch genannte Alkalien hervorgebrachten Niederschlages ein Gemenge verschiedener Oxyde resultirt, so ist man genöthigt, den Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Kobalt überzuführen. Man benutzt hierzu einen Rose'schen Porzellantiegel und den S. 29 beschriebenen Apparat.

Um das erhaltene Kobalt von den letzten Spuren anhaftenden Alkalis zu befreien, wird dasselbe wiederholt mit heissem Wasser extrahirt und nach dem Trocknen nochmals im Wasserstoffstrome geglüht.

Zweite Methode. Das Kobalt kann ebenfalls als Oxalat gefällt und schliesslich als Metall gewogen werden [3]). Man verfährt genau, wie zur Bestimmung von Zink angegeben. Da das Kobaltoxalat bei der Zersetzung durch Glühen gewöhnlich Kohlenstoff enthaltendes Oxyd zurücklässt, so glüht

---

da sonst grössere Mengen von Thonerde und Kieselsäure in den Niederschlag übergehen.

[1]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 192.

[2]) Man wendet zur Analyse das durch vorsichtiges, schwaches Glühen des kryst. Salzes entstehende, wasserfreie Kobaltsulfat an.

[3]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 189.

man schliesslich bei Luftzutritt und führt dann das Oxyd durch Erhitzen im Wasserstoffstrome in metallisches Kobalt über. Zur Entfernung der letzten Spuren von Alkali ist es zweckmässiger, das Oxyd mit heissem Wasser zu extrahiren, da bei gleicher Behandlung des Metalls geringe Mengen desselben in Lösung gehen können.

Dritte Methode. Bestimmung des Kobalts durch Fällung als Kobalt-Kaliumnitrit[1]). Die stark concentrirte etwa 5 ccm betragende Auflösung des Salzes wird zuerst mit concentrirter Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss, dann mit soviel concentrirter Essigsäure versetzt, dass der entstandene Niederschlag wiederum gelöst wird. Zu dieser Flüssigkeit fügt man eine mit Essigsäure angesäuerte, gesättigte Auflösung von Kaliumnitrit und lässt ungefähr 24 Stunden lang stehen. Das Kobalt-Kaliumnitrit wird mit einer Auflösung von 1 Thl. Kaliumacetat in 9 Thln. Wasser, welcher man etwas mit Essigsäure angesäuertes Kaliumnitrit hinzugefügt hat, ausgewaschen[2]) und der Niederschlag in concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Nach Entfernung des Ueberschusses an Säure durch Abdampfen, fällt man das Kobalt mit Kali- oder Natronlauge und verfährt hierzu, wie oben angegeben.

Die Schwefelsäure wird zur Bestimmung, wie gewöhnlich, in Baryumsulfat übergeführt. (Siehe Kupfersulfat.)

Manganchlorür $MnCl_2 + 4 H_2O$.

Bestimmung des Mangans als Manganoxyduloxyd. Man fällt die heisse wässerige Auflösung des Salzes (1 g) in einer Platin- oder Porzellanschale mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat und behandelt den Niederschlag von Mangancarbonat genau, wie oben bei der Bestimmung des Zinks angegeben. Das Filtrat enthält stets noch geringe Mengen von

---

[1]) Methode zur Trennung des Kobalts von Nickel.

[2]) Das Auswaschen ist selbstverständlich nur dann nothwendig, wenn es sich um Trennung von Nickel, also Auswaschen des löslichen Nickel-Kaliumnitrits handelt.

Mangan gelöst; zur Abscheidung verdampft man dasselbe in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, löst den Rückstand in heissem Wasser auf und filtrirt den geringen Niederschlag auf einem besonderen Filter. Die beiden Niederschläge werden in einem Platintiegel bei Zutritt der Luft stark über dem Gebläse geglüht, wobei das Mangancarbonat in Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) übergeht. Da dem ersteren hartnäckig etwas Alkali anhängt, so muss der Glührückstand nochmals mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Die wässerigen Auszüge werden, ohne den Niederschlag aufs Filter zu bringen, durch ein kleines Filter gegossen, letzteres eingeäschert und dem Tiegelinhalte hinzugefügt. Das Glühen über dem Gebläse bei Luftzutritt wird so lange fortgesetzt, bis das Gewicht constant ist. Nach meinen Erfahrungen ist es nicht leicht, ein constantes Gewicht zu erzielen, so dass ich vorziehe, die von Volhard empfohlene Ueberführung des Mangans in Sulfat vorzunehmen. Zu diesem Zwecke versetzt man, nach Einäscherung des Filters im Platintiegel, mit etwas reiner concentrirter Schwefelsäure, entfernt den Ueberschuss durch Eindampfen über der Gasflamme und erhitzt den Rückstand mässig stark, so dass nur der Boden des Tiegels dunkel rothglühend erscheint. Der Rückstand ist $MnSO_4$.

Zweite Methode. Die Fällung des Mangans durch Natriumcarbonat hat ähnliche Uebelstände wie die Fällung des Zinks durch dieses Reagens (S. 27). Es ist daher zweckmässiger, das Mangan aus möglichst neutraler Lösung [1]) als Manganoxalat abzuscheiden [2]). Das in der Wärme gefällte Manganoxalat besitzt eine ausgezeichnete krystallinische Beschaffenheit und lässt sich leicht filtriren und auswaschen. Man verfährt genau wie beim Zinksulfat (S. 28) angegeben wurde.

Da das Kaliumoxalat des Handels in der Regel etwas Kaliumcarbonat enthält und letzteres Mangancarbonat fällt, so ist es zweckmässig, das Reagens vorher mit Essigsäure bis zur sauren Reaction zu versetzen.

---

[1]) Freie Säure muss durch Abdampfen entfernt werden.

[2]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 16. 319.

Zur Ueberführung des Manganoxalats in Oxydoxydul oder Sulfat verfährt man wie vorhin angegeben.

Bestimmung des Mangans durch Fällung als Schwefelmangan. In einzelnen Fällen, wenn es sich um Trennung des Mangans handelt, ist man genöthigt, dasselbe als Schwefelmangan abzuscheiden. Man versetzt die Lösung des Salzes mit Chlorammonium oder Ammoniumnitrat in geringem Ueberschuss, macht mit Ammoniak alkalisch, erhitzt zum Kochen und fügt Schwefelammonium hinzu. Das wasserhaltige (fleischfarbene) Schwefelmangan besitzt die Eigenschaft, die Poren des Filters zu verstopfen und beim Auswaschen leicht trübe durchzulaufen, während das wasserfreie (grüne) Sulfür, welches viel dichter ist, sich gut filtriren und auswaschen lässt. Zur Abscheidung von wasserfreiem Sulfür braucht man die Manganlösung nur mit wenig Kaliumoxalat zum Kochen zu erhitzen und das Kochen einige Minuten fortzusetzen. Auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium zu der heissen Flüssigkeit entsteht dann entweder sofort grünes Sulfür oder ein Gemenge beider Verbindungen; die vollständige Umwandlung erfolgt bald beim weiteren Erwärmen im Sandbade [1]).

Nach Meineke erhält man ebenfalls wasserfreies Sulfür, wenn man zu der kochenden Lösung Ammoniak in grossem Ueberschuss hinzufügt und die siedende Lösung mit Schwefelammonium fällt. Man kocht noch einige Minuten und filtrirt. Bei Befolgung der Meineke'schen Vorschrift finden sich noch kleine Mengen von Mangan im Filtrate, nach Zersetzung des Schwefelammoniums.

Das mit Schwefelpulver gemengte Schwefelmangan muss, da es leicht etwas Schwefel zurückhält, über dem Gebläse (im Wasserstoffstrom) geglüht werden. Es ist unbedingt erforderlich, den Niederschlag im Wasserstoffstrome vollständig erkalten zu lassen, indem das warme Schwefelmangan an der Luft sehr leicht oxydirt wird.

Die Bestimmung gestaltet sich viel einfacher und sicherer, wenn man, nachdem das Filter im Platintiegel eingeäschert

---

[1]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie **16.** 318.

wurde, den Rückstand, wie oben angegeben, in Mn_3O_4 bezw. Sulfat überführt und letzteres bestimmt.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes werden 0,5—1 g der Substanz mit einer Auflösung von Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber, wie beim Chlorbaryum (S. 24) angegeben, bestimmt.

Der Wassergehalt des Salzes ergibt sich durch Trocknen einer gewogenen Menge bei 150° C. bis zum constanten Gewicht.

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$.

Das Salz wird durch Schmelzen bei gelinder Temperatur zuerst entwässert und 0,5—1 g desselben in circa 25 ccm Wasser gelöst, Chlorwasserstoffsäure und Alkohol hinzugefügt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit eine intensiv grüne Farbe angenommen hat. Nach dem Verjagen des Alkohols erhitzt man die in einer Platin- oder Porzellanschale[1]) befindliche Flüssigkeit zum Kochen und fügt Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Da das Chromhydroxyd in Ammoniak etwas (mit röthlicher Farbe) löslich ist, so erhitzt man so lange im Wasserbade, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist und nicht mehr nach Ammoniak riecht, wäscht dann den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser vollständig aus und glüht sammt dem Filter in einem Platintiegel bis zum constanten Gewicht. Der Rückstand ist Cr_2O_3.

Zweite Methode. Man versetzt die Lösung mit Natriumacetat im Ueberschuss, säuert mit Essigsäure an und fällt mit neutralem Bleiacetat. Das Bleichromat wird entweder auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet oder, was wenig empfehlenswerth ist, im Porzellantiegel ganz gelinde geglüht.

[1]) Fällungen mit Ammoniak dürfen ebensowenig in Glasgefässen ausgeführt werden, wie solche mit Kali- oder Natronlauge. (Siehe auch S. 30.)

Zur Bestimmung des Kaliums verdampft man die vom Chromhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porzellan- oder Platinschale, entfernt durch schwaches Erhitzen des trockenen Rückstandes das Chlorammonium, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, filtrirt und verdampft das Filtrat in einem gewogenen Platintiegel. Das rückständige Chlorkalium wird entweder bei einer Temperatur von 120—130° bis zum constanten Gewicht im Luftbade getrocknet oder, was weniger zu empfehlen ist, in dem gut verschlossenen Tiegel mit Hülfe einer kleinen Bunsen'schen Gasflamme erhitzt. Da das Chlorkalium flüchtig ist, so darf beim Erhitzen nur der Boden des Tiegels schwache Rothgluth zeigen.

Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$.

Die Bestimmung der Phosphorsäure beruht auf Abscheidung derselben als Ammonium-Magnesiumphosphat und Ueberführung des letzteren in Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$). Um genaue und übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, die Fällung unter bestimmten Concentrationsverhältnissen zu bewirken.

Etwa 0,5 g des krystallisirten lufttrockenen Salzes werden in ungefähr 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 1/3 Vol. Ammoniak und mit 10 ccm einer Chlormagnesiumlösung, und zwar tropfenweise unter stetigem Umrühren versetzt, welche im Liter 101,5 g krystallisirtes Chlormagnesium[1]), 200 g Chlorammonium und 400 g Ammoniak, vom spec. Gewicht 0,96 enthält. Nach 2—3 Stunden langem Stehen in der Kälte[2]) wird der Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat abfiltrirt und mit 2 1/2 procentigem Ammoniak so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von

---

[1]) Loges empfiehlt, statt des leicht zerfliesslichen Chlormagnesiums, eine entsprechende Menge der luftbeständigen Doppelverbindung: $MgCl_2NH_4Cl \cdot 6H_2O$ anzuwenden.

[2]) Ist die Auflösung der Phosphorsäure verdünnter und in 100 ccm weniger als 0,05 g Phosphorsäure enthalten, so ist längeres Stehen zur Ausscheidung des Niederschlages erforderlich.

Salpetersäure und Silbernitrat keine Trübung von Chlorsilber gibt[1]). Man bringt den getrockneten Niederschlag in einen Porzellantiegel, äschert das Filter auf dem umgelegten Tiegeldeckel ein, befeuchtet Niederschlag und Filterasche mit Salpetersäure, erhitzt zuerst etwa 5 Minuten lang ganz schwach und nach und nach stärker über der Bunsen'schen Gaslampe.

Ist der Rückstand von Magnesiumpyrophosphat nicht rein weiss, so befeuchtet man denselben nochmals mit Salpetersäure und wiederholt das Glühen. Eine Reduction des Niederschlages wird vermieden, wenn man die Einäscherung des Filters umgeht und das Magnesium-Ammoniumphosphat auf dem Filter in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 auflöst, die Lösung in einem Porzellantiegel eindampft und den Rückstand vorsichtig im Sandbade oder auf einer Asbestschale zur Entfernung der Ammoniumsalze erhitzt. Durch nachheriges Glühen des Rückstandes erfolgt die Ueberführung in Magnesiumpyrophosphat.

Indirecte Bestimmung der Phosphorsäure. In allen den Fällen, wo es sich um Bestimmung von Phosphorsäure bei Gegenwart von Metallen, welche durch Ammoniak als Hydroxyde ausgeschieden werden, handelt, kann die vorstehende Methode nicht directe Anwendung finden; man ist genöthigt, die Phosphorsäure zuerst in Ammoniummolybdatphosphat überzuführen und aus der Lösung des letzteren die Phosphorsäure mit Chlormagnesium zu fällen. Die Ueberführung der Phosphorsäure in die genannte, in Salpetersäure unlösliche Verbindung erfordert, wie die Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat, bestimmte Concentrationsverhältnisse.

Die Lösung von ungefähr 0,3 g Substanz in circa 10 ccm Wasser wird mit 100—150 ccm Molybdänlösung[2]) versetzt,

---

[1]) Der Niederschlag ist selbst in ammoniakhaltigem Wasser nicht ganz unlöslich, weshalb man, um ein lang andauerndes Auswaschen zu umgehen, sich vortheilhaft einer Saugpumpe zum Filtriren bedient.

[2]) Die Molybdänlösung wird durch Auflösen von 150 g Ammoniummolybdat in 1 Liter Wasser erhalten. Diese Auflösung giesst man in 1 Liter reine Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration. 100 ccm dieser Lösung entsprechen 0,1 g Phosphorsäure. — Ueber die Wieder-

(so dass auf je 1 mg Phosphorsäure (P_2O_5) 1 ccm Molybdänlösung kommt), und die Flüssigkeit, zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure, 1—2 Stunden lang auf ungefähr 80° C. erhitzt. Der gelbe Niederschlag von Ammoniummolybdatphosphat wird abfiltrirt, mit verdünnter Molybdänlösung (1 : 3) oder mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammoniumnitrat (20 g Salz in 100 ccm Wasser) durch Decantation ausgewaschen und in verdünntem, circa 2½procentigem Ammoniak gelöst.

Die ammoniakalische Lösung versetzt man noch mit soviel der verdünnten Ammoniakflüssigkeit, dass das Gesammtvolumen ungefähr 100 ccm beträgt. Man fügt nun tropfenweise und unter stetigem Umrühren 10—15 ccm Chlormagnesiumlösung hinzu. Im Uebrigen verfährt man wie vorhin.

Bestimmung des Natriums. Zur directen Bestimmung des Natriums muss die Phosphorsäure abgeschieden werden. Zu diesem Zwecke säuert man die Auflösung von circa 0,5 g Substanz mit Chlorwasserstoffsäure an, fügt eine genügende Menge von Eisenchlorid hinzu, verdünnt mit 150—200 ccm Wasser, fügt Ammoniak bis zur neutralen Reaction hinzu und kocht. Der sich ausscheidende rothe, voluminöse Niederschlag bildet ein Gemenge von basischem Eisenoxydsalz mit Eisenphosphat. Man filtrirt ab, wäscht durch Decantation mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirt, verdampft das Filtrat in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne und entfernt das Chlorammonium durch schwaches Erhitzen des Rückstandes. Im Uebrigen verfährt man zur Bestimmung des Chlornatriums wie beim Chlorkalium. (Siehe Kaliumbichromat S. 36.)

Wasserbestimmung. Durch Trocknen des Salzes bei 300° C. verliert das Natriumphosphat sämmtliches Krystallwasser; wird der erhaltene Rückstand schwach geglüht, so geht das Salz in Natriumpyrophosphat über.

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

---

gewinnung der Molybdänsäure aus den Rückständen vergleiche: Muck, Zeitschrift für analyt. Chemie 8. 377.

Bleichromat $PbCrO_4$.

Die vorher bei 100° C. getrocknete, fein gepulverte Substanz (etwa 0,5 g) wird mit rauchender Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zersetzung digerirt und die überschüssige Säure verdampft. Hierdurch wird das Blei in Chlorblei ($PbCl_2$) und das Chrom in Chromchlorid übergeführt. Zur vollständigen Abscheidung des ersteren versetzt man die erkaltete Flüssigkeit mit Alkohol von 90—95 % im Ueberschuss und filtrirt das Chlorblei auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab. Nach dem Auswaschen desselben mit Alkohol wird der Niederschlag bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Nach dem Verjagen des Alkohols und der Chlorwasserstoffsäure wird in der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit das Chrom als Hydroxyd abgeschieden. Hierzu befolgt man die beim Kaliumbichromat (S. 35) angegebene Methode.

Eine andere Methode der Trennung von Blei und Chrom besteht in der Abscheidung des ersteren als Schwefelblei in der chlorwasserstoffsauren Auflösung. Man versetzt die Lösung mit so viel heissem Wasser, dass alles ausgeschiedene Chlorblei gelöst wird, und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in dieselbe [1]). Das Schwefelblei wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und als solches (auf vorherigen Zusatz von etwas Schwefelpulver) durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt [2]). (Siehe S. 29.)

In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt.

---

[1]) Die Fällung von Blei als Schwefelblei in chlorwasserstoffsaurer Lösung gelingt nur dann vollständig, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist und das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas längere Zeit hindurch fortgesetzt wird.

[2]) Durch starkes Glühen wird Schwefelblei verflüchtigt. Man sorge daher dafür, dass nur der Boden des Tiegels schwach rothglühend wird. (Classen, Journ. f. prakt. Chemie **96.** 257.)

Dolomit.

Die Bestandtheile sind: Calcium- und Magnesiumcarbonat, gewöhnlich mit kleinen Mengen von Eisenoxydulcarbonat, Thonerde und Kieselsäure.

Erstes Verfahren. 1—1,5 g der fein gepulverten und bei 100 ° C. getrockneten Substanz werden in einer kleinen, bedeckten Porzellanschale auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen gelöst, bis keine Entwickelung von Kohlensäure mehr wahrnehmbar ist, und dann die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft. Zur vollständigen Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure und unzersetzter Gangart wird der trockene Rückstand eine Zeit lang auf ungefähr 120 ° C. im Luftbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird derselbe mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, die Schale auf dem Sandbade einige Minuten schwach erwärmt und nun mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und im Platintiegel stark geglüht und gewogen.

Das Filtrat von Kieselsäure versetzt man zur Oxydation des Eisenoxyduls mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure, erwärmt, versetzt mit Chlorammonium im Ueberschuss [1]) und fügt nun unter beständigem Umrühren Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu. Der Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd wird möglichst rasch bei Luftabschluss filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, auf dem Filter wieder in verdünnter, warmer Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt [2]). Gewöhnlich ist der durch Ammoniak entstandene Niederschlag so gering, dass man durch Glühen desselben im Platintiegel die Gesammtmenge beider Oxyde bestimmt. Will man Eisen

[1]) Der Zusatz von Chlorammonium bezweckt nur, die Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd zu verhindern. (Siehe meine Qualitative Analyse, S. 22.)

[2]) Diese zweimalige Ausfällung ist deshalb erforderlich, weil der erste Niederschlag stets kleine Mengen von Kalk und Magnesia enthält.

und Aluminium getrennt bestimmen, so verfährt man, wie bei Rotheisenstein angegeben.

In der vom Eisen-Aluminiumhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man den Kalk durch einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat. Das Calciumoxalat wird entweder in Calciumcarbonat oder Calciumoxyd übergeführt. (Siehe S. 19.) Da dem Calciumoxalat stets etwas Magnesiumoxalat beigemengt ist, so muss man bei genauen Analysen den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure lösen und die Fällung wiederholen. Man verfährt am Besten in der Art, dass man die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter giesst, das Calciumoxalat im Becherglase in Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen auflöst, mit Wasser verdünnt, zuerst etwas Ammoniumoxalat und dann Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt. Die beiden Filtrate[1]) werden vereinigt, durch Abdampfen concentrirt und die Magnesia in der kalten Flüssigkeit auf Zusatz von Phosphorsalz als Magnesium-Ammoniumphosphat abgeschieden. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages ist S. 37 angegeben.

Zweites Verfahren. Die Bestimmung von Calcium, Magnesium etc. lässt sich rascher und einfacher nach folgendem von mir vorgeschlagenen Verfahren[2]) ausführen. Zur Abscheidung der Kieselsäure verfährt man, wie vorhin angegeben, filtrirt die Kieselsäure ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man zur Oxydation des Eisens mit etwas Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, erwärmt und fügt die 2—3fache Menge der angewandten Substanz an neutralem Kaliumoxalat (1 Theil Kaliumoxalat in 3 Theilen Wasser) hinzu. Ist das ausgeschiedene Calciumoxalat nicht rein weiss, so setzt man noch etwas Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser hinzu und digerirt kurze Zeit im Wasserbade. Das Calciumoxalat

---

[1]) In dem Filtrate von Calciumoxalat scheidet sich zuweilen nach längerem Stehen krystallinisches Magnesiumoxalat aus. Ist dies der Fall, so säuert man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, erwärmt bis zur Lösung, versetzt dann mit Ammoniak und fällt die Magnesia wie oben angegeben.

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie 18. 373.

wird abfiltrirt, mit heissem Wasser, welchem man etwas Ammoniumoxalat zufügt, ausgewaschen und das Filtrat bis auf etwa 25 ccm eingedampft. Erhitzt man nun zum Kochen und fügt wenigstens ein der zu fällenden Flüssigkeit gleiches Volumen concentrirte Essigsäure hinzu, so wird das Magnesium als oxalsaures Salz abgeschieden, welches, wie S. 26 angegeben, ausgewaschen und in Magnesiumoxyd übergeführt wird. In der vom Magnesiumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit werden Eisen und Aluminium nach vorherigem Verdampfen von Alkohol und Essigsäure, auf Zusatz von Ammoniak gefällt. Zur vollständigen Ausfällung beider digerirt man so lange im Wasser- oder Sandbade, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig klar erscheint.

Die Kohlensäure wird nach dem von Kolbe ursprünglich angegebenen, von Fresenius modificirten Verfahren, oder mit Hülfe des von mir angegebenen einfacheren Apparates [1]) aus der Gewichtszunahme einer mit Natronkalk gefüllten Röhre bestimmt [2]).

Der von Fresenius angegebene Apparat (Fig. 15) wird aus folgenden Theilen zusammengesetzt.

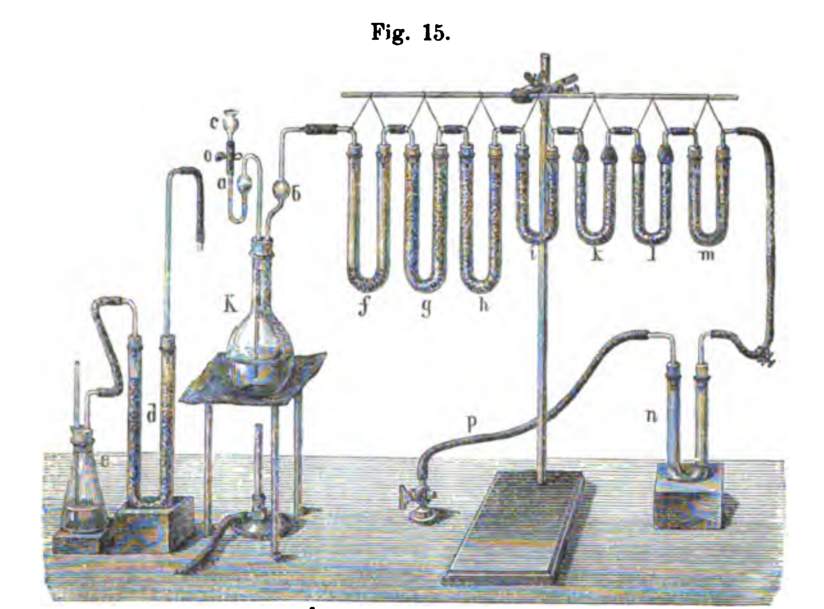
Der zur Zersetzung der Substanz dienende, 200—300 ccm fassende Kolben K ist mit einem zweimal durchbohrten Kautschukstopfen verschliessbar; die eine Durchbohrung enthält die Sicherheitsröhre a, die andere die mit einer Kugel versehene Röhre b. Die Sicherheitsröhre ist bei a abgeschnitten und mittelst eines Gummischlauches mit dem Trichter c verbindbar, so dass man einerseits mit Hülfe des Quetschhahnes o den Zufluss der Säure reguliren kann, andererseits nach Beendigung des Versuchs die Röhre mit der Natronkalkröhre d und dem Kalilauge enthaltenden Fläschchen e verbinden kann. Die Kugelröhre b, welche zur Condensation übergehenden Wasserdampfes dient, ist am unteren Ende schräg abgeschnitten. Um die Kohlensäure vollständig von Wasserdampf und Salz-

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **15.** 221.

[2]) Die Bestimmung der Kohlensäure aus der Differenz, siehe Analyse der Soda.

säure zu befreien, bringt man hinter dem Entwicklungskolben drei Uförmig gebogene Röhren, etwa 17 cm lang und 16 mm weit, an, wovon die erste Röhre *f* nur im unteren umgebogenen Theile, die zweite *g* aber vollständig mit Chlorcalciumstückchen angefüllt ist. Die Röhre *h* dient einzig zur Aufnahme übergegangener Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe wird mit kleinen Bimssteinstückchen, welche man vorher mit einer concentrirten Auflösung von Kupfersulfat gekocht und dann im Luftbade

Fig. 15.



bei 250—300° getrocknet hat, gefüllt. Mit *h* ist noch die Chlorcalcium enthaltende Röhre *i* verbunden. Zur Absorption der Kohlensäure sind mit letzterem Rohre die beiden 11 cm langen und 12 mm weiten Röhrchen *k* und *l* verbunden, welche zu $^{5}/_{6}$ mit grobkörnigem Natronkalk und an den äusseren Enden mit Chlorcalciumstückchen angefüllt sind. Damit das Gewicht dieser Röhrchen nicht durch von aussen eindringende Kohlensäure oder Wasserdampf verändert wird, befindet sich damit verbunden noch das Röhrchen *m*, von denselben Dimensionen, wie die beiden Absorptionsröhrchen, dessen innerer,

dem Apparate zugewandter Schenkel Chlorcalcium, und dessen äusserer Schenkel Natronkalk enthält. Um den Gang der Zersetzung besser beurtheilen zu können, kann man das Röhrchen *n* anbringen, dessen beide Schenkel durch etwas Wasser abgeschlossen sind.

Bezüglich des zu verwendenden Chlorcalciums ist zu berücksichtigen, dass dieses ebenfalls Kohlensäure absorbiren kann. Dasselbe ist also vorher mit Kohlensäure zu sättigen.

Sind die beiden Absorptionsröhren *k* und *l* gewogen [1]), und enthält der Entwicklungskolben die abgewogene Menge Substanz (2—3 g), so überzeugt man sich zuerst, ob der ganze Apparat dicht ist. Es werden alle Theile mit einander verbunden, der Quetschhahn *o* geschlossen und nun mit Hülfe eines Aspirators oder einer Wasserluftpumpe durch Saugen an dem Schlauchende *p* die Luft in dem Apparat verdünnt. Bei vollkommenem Schliessen aller Theile dauert das Durchstreichen von Luft durch *n* nur kurze Zeit. Man öffnet jetzt den Quetschhahn *o*, giesst etwas Wasser in den Kolben, schliesst den Quetschhahn wieder, füllt dann die obere Trichterröhre mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1,12 spec. Gew.) und lässt durch theilweises Oeffnen des Quetschhahnes nach und nach die Säure in den Kolben einfliessen. Ist keine Einwirkung der Säure auf die Substanz mehr wahrzunehmen, so nimmt man den Trichter *c* ab, verbindet die Trichterröhre *a* mit der Röhre *d* und dem Kölbchen *e* und saugt einen langsamen Luftstrom durch den Apparat, indess man den Inhalt des Entwicklungskolbens zum schwachen Sieden bringt. Durch den Luftstrom wird alle Kohlensäure in die Absorptionsröhren übergeführt, während das Erhitzen der Flüssigkeit das Austreiben der in derselben absorbirten Kohlensäure bezweckt. Nach dem vollständigen Erkalten werden die Röhren *k* und *l* zurückgewogen, und es drückt die Gewichtszunahme derselben die Menge vorhandener Kohlensäure aus.

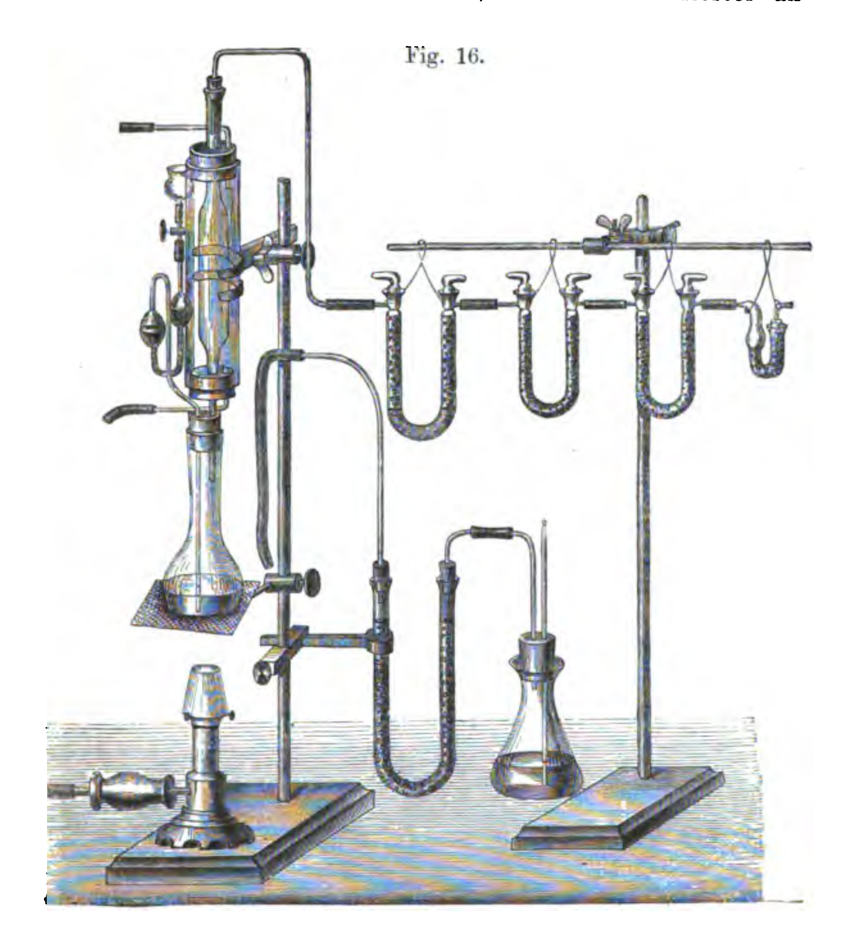
---

[1]) Damit diese während des Abwägens durch Aufnahme von Wasser etc. ihr Gewicht nicht verändern, werden dieselben mit kleinen abgerundeten Glasstäbchen geschlossen.

Die Einrichtung des von mir construirten Apparates [1]) ist aus Fig. 16 ersichtlich.

Zur Condensation von Wasserdampf und Chlorwasserstoffsäure wende ich ein Rohr von 2,5—3 cm Durchmesser an

Fig. 16.



an dessen oberem Ende eine Röhre von 1,5 cm und an dessen unterem Ende eine solche von 6—7 mm Durchmesser angeschmolzen ist. Diese Röhre wird von einer etwas weiteren

[1]) Der Apparat kann durch C. Heinz (Lager chem. Utensilien) in Aachen bezogen werden.

Glasröhre (etwa 23 cm Höhe und 4,5 cm Weite) umgeben. Bewirkt man die Abkühlung der inneren Röhre auf die bekannte Art, so kann man stundenlang die in dem Zersetzungskölbchen befindliche stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure kochen, ohne dass eine Spur der letzteren an dem oberen Ende der Condensationsröhre nachgewiesen werden kann. Zum Trocknen der Kohlensäure genügt eine einzige mit Glasperlen gefüllte Röhre [1], in welche man so viel concentrirte Schwefelsäure gibt, dass dieselbe den Gang der Gasentwicklung zu beobachten gestattet. Eine solche Röhre kann zu einer ganzen Reihe von Versuchen dienen, ohne dass ein Erneuern der Säure erforderlich wäre. Die Kohlensäure wird vom Natronkalk aufgenommen. Zum Schutze der beiden mit Natronkalk gefüllten Röhren dürfte eine kleine mit Kalistückchen gefüllte U-Röhre dienen, obwohl nach meinen Erfahrungen dieselbe entbehrt werden kann.

Verliert der bei 100° C. getrocknete Dolomit beim stärkeren Erhitzen noch Wasser, so kann dasselbe nicht etwa in der Art bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge Substanz schwach glüht und den Wassergehalt aus der Differenz bestimmt; es würde dann neben dem Wasser noch Kohlensäure ausgetrieben und ferner vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd übergeführt werden. In diesem Falle wird das Wasser durch directe Wägung bestimmt. Zum Erhitzen der Substanz benutzt man eine an dem einen Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche eine Länge von etwa

[1] W. Borchers, welcher obigen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern in Vorschlag brachte (Journ. für pract. Chem. **17.** 353), hat, um das öftere Füllen der Natronkalkröhren zu umgehen, die eine mit Natronkalk gefüllte Röhre durch einen Geissler'schen Kaliapparat ersetzt, dessen Neufüllung indess viel umständlicher ist, als die der Natronkalkröhre, abgesehen davon, dass Kalilauge die mit Luft verdünnte Kohlensäure viel unvollständiger aufnimmt, als Natronkalk. Borchers gibt ferner als Modification meines Apparates eine Einrichtung zum Einfliessenlassen der Säure an, welche das Abnehmen des Trichters gestattet, eine Einrichtung, welche der Apparat aber enthielt, nur mit dem Unterschiede, dass Borchers einen Quetschhahn und ich einen Glashahn hierzu benutze.

30 cm und eine Weite von 12 mm besitzt. Diese Röhre füllt man bis zu 1/3 mit vorher schwach geglühtem Bleicarbonat, bringt dann eine Mischung von Bleicarbonat und Dolomit oder Kalkspath in dieselbe, füllt das vordere Ende mit reinem Bleicarbonat und schliesst locker mit ausgeglühtem Asbest. Nachdem man durch Klopfen der Röhre auf einen Tisch einen Canal gebildet hat, wird dieselbe mit einem trockenen, durchbohrten Kautschuk- oder Korkpfropfen geschlossen und mit einer mit Chlorcalcium angefüllten, vorher gewogenen Röhre verbunden. Man legt das Rohr in einen Verbrennungsofen, erhitzt zuerst den vorderen mit Bleicarbonat gefüllten Theil und setzt das Erhitzen allmälig der ganzen Länge nach fort.

Sollte sich etwas Wasser in dem ausserhalb des Verbrennungsofens liegenden Theil der Röhre condensiren, so wird dasselbe durch schwaches Erhitzen mittelst einer kleinen Gaslampe in das Chlorcalciumrohr hinübergetrieben. Nach der Zersetzung wägt man das Chlorcalciumrohr zurück.

Schwerspath.

Bestandtheile: Baryumsulfat, häufig mit kleinen Mengen Strontiumsulfat.

Die sehr fein zerriebene und bei 100° C. getrocknete Substanz (1 g) wird in einem Platintiegel mit dem 4—5fachen Gewicht Natriumcarbonat[1]) innig gemengt und über der Gebläselampe geschmolzen. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis die Masse ruhig fliesst und giesst nun den flüssigen Inhalt in eine bereit stehende Platinschale. Ist letztere hinreichend geräumig, so bringt man nach dem Erkalten den Tiegel in dieselbe, übergiesst mit Wasser und digerirt nun so lange im Wasserbade, bis man mit einem Glasstabe keine harten Stückchen mehr wahrnehmen kann. Will man den

---

[1]) Dieses stellt man durch schwaches Erhitzen des Natriumhydrocarbonats (doppeltkohlensaures Natrium) dar, welches chemisch rein im Handel vorkommt. Hat man kein Gebläse zur Verfügung, so bedient man sich zur Aufschliessung des leichter schmelzbaren Gemisches von 5 Thln. Natriumcarbonat mit 7 Thln. Kaliumcarbonat.

flüssigen Inhalt nicht ausgiessen [1]), so lässt man den Tiegel erkalten nnd bringt ihn dann in eine grössere Porzellanschale, in welcher man das Erwärmen mit Wasser vornimmt, welches Verfahren aber längere Zeit in Anspruch nimmt. Die wässerige Auflösung enthält neben unzersetztem Natriumcarbonat, sämmtliche Schwefelsäure, als Natriumsulfat. Der Rückstand besteht aus Baryum- und Strontiumcarbonat. Nachdem man den Tiegel mit Wasser gereinigt hat, wird der Niederschlag abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt. Das Gewicht des im Tiegel schwach geglühten Niederschlages bezeichnet die Summe von Baryum- und Strontiumcarbonat. Zur Trennung beider befolgt man die weiter unten angegebene Methode [2]).

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in dem wässerigen Auszuge der geschmolzenen Masse versetzt man die Flüssigkeit vorsichtig (im bedeckten Becherglase) mit Chlorwasserstoffsäure, so lange noch Aufbrausen stattfindet, erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und fällt mit Chlorbaryum (S. 21).

Enthält der Schwerspath Kieselsäure, so befindet sich diese neben dem Natriumsulfat in der wässerigen Auflösung der Schmelze und muss dann vor der Bestimmung der Schwefelsäure abgeschieden werden. In diesem Falle wird die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte und erwärmte Flüssigkeit in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Zeit auf etwa 120° C. erhitzt, nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und dann in Wasser gelöst. (Siehe Dolomit S. 40.) Die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung der

---

[1]) Stöckmann (Zeitschrift für analyt. Chemie 15. 283) schlägt vor, den Tiegel erkalten zu lassen und dann wieder so lange zu erhitzen, bis der Rand des Kuchens zu schmelzen beginnt. Man lässt erkalten und füllt nun so viel Wasser in den Tiegel, dass der Inhalt bedeckt ist. Erwärmt man nun mittelst einer kleinen Flamme, so löst der Kuchen sich sofort los.

[2]) Siehe Analyse des Gemenges von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

Schwefelsäure benutzt. Die Kieselsäure wird, wie früher angegeben (Dolomit), als solche bestimmt.

Ist in dem Schwerspath neben Strontiumsulfat auch Calciumsulfat enthalten, so kann man die drei Sulfate nach der S. 48, Anmerkung 2; angegebenen Analysen-Methode trennen.

Legirung von Kupfer und Zink (Eisen, Nickel, Blei) [1].

Messing.

Man löst die Legirung (etwa 0,2—0,3 g) in einer kleinen, mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale in verdünnter Salpetersäure, was durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt werden kann, und verdampft schliesslich die Lösung zur Trockne. Bei Gegenwart von Blei nimmt man das Eindampfen auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure vor und erwärmt den Rückstand so lange, bis alle Salpetersäure verdrängt ist. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser übergossen, die Flüssigkeit mit dem Glasstabe umgerührt, bis das ausgeschiedene Bleisulfat rein weiss erscheint, und dann ein Drittel Volumen Alkohol hinzugefügt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen (bis in dem Filtrat auf Zusatz von Chlorbaryum keine Trübung mehr entsteht), getrocknet und im Porzellantiegel geglüht. Bei der Einäscherung des Filters ist zu berücksichtigen, dass das noch anhaftende Bleisulfat zu Blei reducirt wird; man verfährt daher ähnlich, wie dies beim Chlorsilber (S. 24) angegeben wurde, äschert das Filter auf dem umgelegten Deckel ein, löst das metallische Blei in einigen Tropfen reiner Salpetersäure, verdampft auf Zusatz von wenigen Tropfen reiner Schwefelsäure und erhitzt dann stärker, bis keine weissen Schwefelsäuredämpfe mehr auftreten. Der Rückstand ist $PbSO_4$.

In der vom Bleisulfalt abfiltrirten Flüssigkeit wird der Alkohol durch Eindampfen im Wasserbade vollständig ver-

---

[1]) Ueber die Analyse der Legirung auf electrolytischem Wege siehe Classen, Quantitative Analyse durch Electrolyse. 2. Auflage. Verlag von Jul. Springer, Berlin.

jagt und das Kupfer von dem Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas getrennt. Um die Ausscheidung eines Gemenges von Schwefelkupfer mit Schwefelzink zu verhüten, fügt man vorher etwa 20 ccm verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten der Flüssigkeit fort. Das Schwefelkupfer wird abfiltrirt und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,05, welche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wurde, und dann mit Schwefelwasserstoffwasser, bis zur vollständigen Entfernung der Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen[1]).

Das erhaltene Schwefelkupfer wird zuerst über der einfachen Gaslampe, alsdann einige Minuten über dem Gebläse im Wasserstoffstrome geglüht und als Cu_2S gewogen (S. 29).

In der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit kann das Zink als Schwefelzink oder als Zinkoxyd bestimmt werden. Zur Ausführung der ersteren Methode entfernt man den Ueberschuss der Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen, verdünnt mit Wasser, fügt Natriumacetat im Ueberschuss und einige Tropfen Essigsäure hinzu und fällt das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink. Dasselbe wird wie S. 29 angegeben bestimmt.

Zur Abscheidung des Zinks als oxalsaures Salz und Bestimmung als Oxyd muss sowohl die Chlorwasserstoffsäure als auch die Schwefelsäure vollständig entfernt werden. Man verdampft zuerst im Wasserbade und erhitzt dann im Sandbade, bis keine weissen Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit dieser Flüssigkeit nach S. 28 verfahren.

Die letztere Methode führt rascher zum Ziele als die erstere, da die Filtration des Schwefelzinks zeitraubend ist und viele Aufmerksamkeit erfordert.

Enthält das Messing Eisen, so muss dasselbe vor der Fällung des Zinks abgeschieden werden. Man dampft dann

---

[1]) Nach Berglund leistet eine aus 20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser und 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 1,10) bestehende Mischung denselben Dienst.

die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff theilweise ab, oxydirt mit Bromwasser und fällt das Eisen auf Zusatz von Ammoniak. Der Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen, zur Entfernung des in demselben enthaltenen Zinkoxyds wiederum in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung wiederholt.

Enthält das Messing Nickel, so ist zur Trennung desselben von Zink die bei Neusilber angegebene Methode nicht geeignet, da dieselbe nach den Versuchen von Beilstein[1]) ungenügende Resultate gibt, wenn es sich darum handelt, kleinere Mengen von Nickel von grösseren Mengen von Zink zu trennen. Zur Trennung der beiden Metalle verfährt man folgendermassen. Man versetzt die Lösung, welche die Metalle als Sulfate oder Nitrate enthalten muss, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und säuert dann mit reiner Citronensäure an. Die Flüssigkeit wird stark mit kaltem Wasser verdünnt (auf 1 g Substanz etwa 1 Liter Wasser) und dann 5—10 Minuten lang Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Ein längeres Einleiten ist zu vermeiden, da hierdurch leicht etwas Schwefelnickel mit dem Schwefelzink gefällt werden kann. Die Menge von Schwefelwasserstoffgas in der Flüssigkeit ist eine genügende, wenn dieselbe eine halbe Stunde nach dem Einleiten noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht; eventuell wird das Durchleiten von Schwefelwasserstoff fortgesetzt, bis der Geruch beim Stehen nicht wieder verschwindet. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wird das Schwefelzink abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser (welchem man etwas Ammoniumnitrat zufügt) ausgewaschen und als ZnS gewogen (S. 29).

Zur Bestimmung des Nickels im Filtrate concentrirt man dasselbe stark durch Eindampfen und scheidet das Nickel als Hydroxydul ab (S. 30).

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **11.** 1715.

Legirung von Kupfer und Silber.

Silbermünzen.

Man löst die Silbermünze (etwa 0,5 g) in einer kleinen, mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale in verdünnter Salpetersäure, was durch schwaches Erwärmen im Wasserbade unterstützt werden kann, und verdampft schliesslich die Lösung zur Trockne. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung in ein Becherglas gespült und das Silber durch tropfenweises Hinzufügen von verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt. Durch beständiges Umrühren und Erwärmen der Flüssigkeit ballt sich das Chlorsilber zusammen und kann dann nach kurzer Zeit filtrirt werden. Die weitere Behandlung des Niederschlages ist bereits beim Chlorbaryum (S. 24) angeführt worden.

Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, als Schwefelkupfer gefällt. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und setzt das Einleiten so lange fort, bis die Flüssigkeit erkaltet ist, filtrirt den Niederschlag rasch bei Luftabschluss ab (indem man Becherglas und Trichter mit einer Glasplatte bedeckt), wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet und glüht auf Zusatz von etwas Schwefel stark im Wasserstoffstrom. (Siehe S. 29.) Der Rückstand ist Kupfersulfür (Cu_2S). Da das Schwefelkupfer sich ausserordentlich leicht oxydirt, so darf man Filtration und Auswaschen des Niederschlages nicht unterbrechen. Sollte eine Oxydation stattfinden (was sich durch Trübung des Filtrats zu erkennen gibt), so wäscht man den auf dem Filter befindlichen Niederschlag zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vollständig aus, leitet in das trübe Filtrat nochmals Schwefelwasserstoffgas und filtrirt die kleine Menge von Schwefelkupfer auf einem besonderen Filter ab.

Legirung von Kupfer, Zinn und Zink (Eisen).

Bronzemünzen.

Löst man eine Legirung, welche Zinn als Hauptbestandtheil enthält, in conc. Salpetersäure, so resultirt kein reines Zinnoxyd, sondern ein Gemenge mit Kupferoxyd etc. Wendet man aber zur Zersetzung der Legirung eine Salpetersäure von bestimmter Concentration an, so bleibt reines Zinnoxyd ungelöst zurück [1]). Man übergiesst in einer bedeckten Porzellanschale 0,5—1 g der Legirung mit circa 6 ccm Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und fügt nach und nach etwa 3 ccm Wasser hinzu. Nach erfolgter Zersetzung verdünnt man mit 50 ccm heissen Wassers, filtrirt, nachdem das Zinnoxyd sich abgesetzt hat, ab, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und bestimmt dessen Gewicht. Zu diesem Zwecke bringt man den trockenen, vom Filter möglichst befreiten Niederschlag in einen Porzellantiegel und äschert das Filter auf dem umgelegten Deckel des Tiegels ein. Die Asche wird zur Oxydation des reducirten Zinns mit wenigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und vorsichtig erwärmt. Der Niederschlag wird, nachdem man den Tiegel bedeckt hat, über der Gebläselampe stark geglüht.

Die vom Zinnoxyd-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Entfernung der Salpetersäure auf Zusatz von circa 2 g conc. Schwefelsäure im Wasserbade verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und das Kupfer nach der S. 21 angegebenen Methode als Rhodankupfer bestimmt.

Zur Bestimmung von Eisen und Zink in der vom Rhodankupfer abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man den Ueberschuss von Rhodankalium durch Eindampfen mit Salpetersäure, trennt Eisen von Zink durch doppelte Fällung mit Ammoniak, bestimmt das Eisenoxyd (S. 22) und fällt das Zink in der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit als Schwefelzink (S. 29).

---

[1]) Busse, Zeitschrift für analytische Chemie **17.** 53.

Legirung von Zinn und Blei.

Schnellloth.

Zur Trennung des Zinns vom Blei verfährt man genau wie vorhin. Zur Bestimmung des letzteren verdampft man das Filtrat vom Zinnoxyd auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. übergiesst nach dem Erkalten mit Alkohol und bestimmt das rückständige Bleisulfat nach der bei Messing (S. 49) angegebenen Methode.

Legirung von Nickel und Kupfer.

Nickelmünzen.

Der durch Abdampfen der salpetersauren Lösung der Legirung erhaltene Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und das Kupfer aus heisser Flüssigkeit, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt. Dieses wird unter Beachtung der bei Messing S. 49 angegebenen Vorsichtsmassregeln filtrirt. ausgewaschen, geglüht und gewogen.

In dem durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrat fällt man das Nickel als Hydroxydul oder als Oxalat (S. 30). Zur Ausführung der letzteren Methode muss die Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen vorher entfernt werden.

Nach den Ermittelungen von Busse[1]) gelingt die Trennung des Kupfers von Nickel bei einmaliger Fällung des ersteren mit Schwefelwasserstoff nicht. Da man demnach genöthigt ist, das erhaltene Schwefelkupfer nochmals zu lösen und die Trennung zu wiederholen, so ist es vorzuziehen, das Kupfer als Rhodanür abzuscheiden. Man löst 0,5—0,8 g der Legirung in Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht, verdampft auf Zusatz von circa 1 ccm conc. Schwefelsäure im Wasserbade, löst den Rückstand in wenig Wasser und versetzt mit

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **17.** 60.

etwa 50 ccm schwefeliger Säure und 2 g Rhodankalium. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man ab, verdampft das Filtrat auf Zusatz von circa 10 ccm Salpetersäure und fällt das Nickel in der Lösung des Rückstandes nach einer der bei Nickelsulfat (S. 30) angegebenen Methoden.

Bei einem Gehalt an Zink findet man dasselbe, unter der Voraussetzung, dass das Nickel als Hydroxydul gefällt wurde, in der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit. Zur Bestimmung des Zinks säuert man mit Essigsäure an und fällt dasselbe Zink als Schwefelmetall (S. 29).

Die Nickelmünzen enthalten ausser diesen Metallen zuweilen noch bestimmbare Mengen von Eisen und Kobalt. Bei der Fällung des Nickels als Hydroxydul geht sowohl das Eisen als auch das Kobalt in den Niederschlag über. In diesem Falle ist es zur Bestimmung der Metalle zweckmässig, den Nickelniederschlag im Wasserstoffstrome zu reduciren und das Gewicht von metallischem Nickel, Kobalt und Eisen zu bestimmen. Man löst nun in Salpetersäure, neutralisirt fast mit Ammoniak und fügt Ammoniumcarbonat im Ueberschuss hinzu. Nachdem die Lösung einige Zeit erwärmt wurde, wird der Niederschlag von Eisenhydroxyd abfiltrirt, auf dem Filter in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniumcarbonat wiederholt. Durch Glühen im Wasserstoffstrome wird das Eisenoxyd in metallisches Eisen übergeführt. Zur Bestimmung des Kobalts verdampft man das Filtrat von Eisenhydroxyd zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch gelindes Erhitzen, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, entfernt die Säure durch Eindampfen und fällt das Kobalt genau nach S. 31 als Kalium-Kobaltnitrit.

Die gefundenen Mengen von metallischem Eisen und Kobalt werden von dem erhaltenen Nickel in Abzug gebracht.

Einfacher gestaltet sich die Analyse, wenn man das Nickel (Kobalt) als oxalsaures Salz abscheidet; es bleibt dann sämmtliches Eisen als Kalium-Eisenoxydoxalat in Auflösung[1]). Man

---

[1]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** 373.

filtrirt den aus Nickel-Kobaltoxalat bestehenden Niederschlag ab, bestimmt durch Glühen im Wasserstoffstrome (S. 31) das Gewicht von Nickel und Kobalt, löst die Metalle in Essigsäure und trennt Nickel von Kobalt, wie vorhin oder nach der bei Nickelstein angegebenen Methode. In der vom Nickel-Kobaltoxalat filtrirten Flüssigkeit fällt man das Eisen mit Ammoniak und bestimmt dasselbe als Oxyd (S. 22).

Legirung von Blei und Zink.

Man dampft die salpetersaure Auflösung der Legirung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ab, bis keine Salpetersäure mehr entweicht, übergiesst den kalten Rückstand mit Wasser und fügt 1/3 Volumen Alkohol hinzu. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird filtrirt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen (S. 49).

In dem Filtrat wird das Zink nach dem Verjagen des Alkohols entweder als Schwefelzink oder Zinkoxyd (S. 29) bestimmt.

Die Trennung der beiden Metalle kann auch durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden. In diesem Falle dampft man die salpetersaure Lösung ab, löst den Rückstand in vielem Wasser, setzt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und fällt das Blei durch Schwefelwasserstoffgas (S. 39).

In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Zink als Schwefelzink oder als Carbonat oder Oxalat (S. 27).

Legirung von Wismuth und Kupfer.

Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung im Wasserbade abgedampft. Zu dem Rückstande fügt man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit vielem Wasser. Hat sich das Wismuthoxychlorid abgesetzt und bleibt die Flüssigkeit auf erneuten Zusatz von Wasser klar, so filtrirt man dasselbe auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht mit Wasser, dem man einige Tropfen

Chlorwasserstoffsäure zugefügt hat, aus und trocknet den Niederschlag von BiClO bei 100° C. bis zum constanten Gewicht.

Aus der vom Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupfer als Oxyd (nach S. 20) oder Schwefelkupfer (nach S. 50) oder auch als metallisches Kupfer ausgeschieden werden.

Zur Ausführung der letzteren Bestimmungsmethode concentrirt man das Filtrat durch Abdampfen in einer gewogenen Platinschale [1]) und legt ein Stückchen Zink oder Cadmium [2]) in die Flüssigkeit. Wenn nöthig, setzt man tropfenweise so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass eine schwache Wasserstoffentwickelung eintritt und bedeckt die Schale mit einem Uhrglas. Ist die Reduction beendet, was man durch Hinzufügen von Ferrocyankalium oder Ammoniak zu einer Probe der klaren Flüssigkeit erkennt, und alles Zink in Auflösung, so giesst man die Flüssigkeit ab (wenn nöthig durch ein kleines Filter) und wäscht das Kupfer so lange durch Decantation mit heissem Wasser aus, bis die Flüssigkeit keine Reaction auf Chlorwasserstoffsäure mehr gibt. Schliesslich entfernt man die letzten Reste von Wasser durch Ausspülen der Schale mit starkem Alkohol und trocknet das Kupfer bei 100° C. bis zum constanten Gewicht.

Legirung von Blei und Wismuth.

Die salpetersaure Auflösung der Legirung dampft man im Wasserbade bis zur Syrupdicke ein, fügt zu dem Rückstand wenig Wasser, rührt mit einem Glasstabe um und verdampft wieder. Dieses wiederholt man drei- bis viermal (der trockene Rückstand darf dann nicht mehr nach Salpetersäure

---

[1]) Man kann sich auch einer Porzellanschale bedienen, jedoch erfolgt in dieser die Reduction viel langsamer.

[2]) Cadmium ist dem Zink vorzuziehen, weil letzeres gewöhnlich beim Auflösen in Säuren einen Rückstand von Blei hinterlässt. Da das Cadmium von verdünnten Säuren weniger angegriffen wird, wie Zink, so kann man ein und dasselbe Stück zu mehreren Reductionen benutzen. (Classen, Journ. f. pract. Chem. **96.** 257.)

riechen), übergiesst schliesslich die erkaltete Masse mit einer kalten Auflösung von 1 Thl. Ammoniumnitrat in 500 Thln. Wasser und lässt kurze Zeit stehen. Das abfiltrirte Wismuthnitrat wird mit Ammoniumnitratlösung von der obigen Concentration ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel geglüht. Das Filter wird auf dem Porzellandeckel eingeäschert. Der geglühte Niederschlag besteht aus Bi_2O_3.

Das Wismuthoxyd kann zur Controlle, durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrome, in metallisches Wismuth übergeführt werden.

Aus der vom Wismuthnitrat abfiltrirten Flüssigkeit wird das Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Schwefelblei abgeschieden und als solches (nach S. 39) bestimmt.

Eine andere, weniger leicht auszuführende Methode, die beiden Metalle von einander zu trennen, beruht auf der Unlöslichkeit des Bleisulfats. Man versetzt die durch Abdampfen von Salpetersäure möglichst befreite Auflösung mit soviel Chlorwasserstoffsäure, dass alles Wismuth gelöst wird [1]). Um die richtige Menge der hinzuzufügenden Säure zu erfahren, giesst man eine kleine Menge der schon mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung auf ein Uhrglas ab und fügt einige Tropfen Wasser hinzu. Wird hierdurch die Lösung gleich milchig getrübt, so muss noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Die auf dem Uhrglase befindliche Lösung wird in die Schale zurückgegossen und das Uhrglas mit Alkohol ausgespült. Man versetzt dann zur Fällung des Bleis die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, lässt dieselbe, wenn sich Chlorblei ausgeschieden hat, einige Zeit einwirken und fügt dann etwas Alkohol (vom spec. Gewicht 0,8) hinzu. Das abfiltrirte Bleisulfat wird zuerst mit Alkohol, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, und schliesslich mit reinem Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wird, wie S. 49 angegeben, geglüht und gewogen.

---

[1]) Ist die Menge von aufgelöstem Blei bedeutend, so wird hierbei krystallinisches Chlorblei abgeschieden.

Aus der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das Wismuth durch Hinzufügen von vielem Wasser als Wismuthoxychlorid (BiClO) ab. Nachdem man sich überzeugt hat, dass auf weiteren Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt man denselben ab und führt ihn durch Schmelzen mit Cyankalium in metallisches Wismuth über[1]). Zu diesem Zwecke vermischt man das in einem Porzellantiegel befindliche Wismuthoxychlorid mit der fünffachen Menge Cyankalium und schmilzt über der gewöhnlichen Gaslampe. Durch fortgesetztes Schmelzen lassen sich die kleinen geschmolzenen Kügelchen von Wismuth leicht zu einem grossen Korn vereinigen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das Wismuth auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, zuerst mit verdünntem und schliesslich mit starkem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° C. wird das Wismuth gewogen.

Durch das Schmelzen des Wismuths mit Cyankalium im Porzellantiegel wird letzterer oft mehr oder weniger angegriffen und das reducirte Wismuth durch losgelöste Stückchen des Tiegels verunreinigt. Um den hierdurch entstehenden Fehler zu umgehen, wird das Wismuth in verdünnter Salpetersäure gelöst und die zurückbleibenden Tiegelstückchen zurückgewogen.

Legirung von Kupfer, Zink und Nickel.

Neusilber.

Die Scheidung des Kupfers von den beiden anderen Metallen wird zweckmässig nach der bei „Nickelmünzen“ (S. 54) angegebenen Methode durch Fällung des Kupfers als Rhodanür bewirkt.

Die vom Kupferrhodanür abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man auf Zusatz von Salpetersäure (etwa 10 ccm) im Wasser-

---

[1]) In diesem Falle kann das Wismuthoxychlorid nicht direct gewogen werden, weil bei Gegenwart von Schwefel- oder Phosphorsäure der Niederschlag Verbindungen dieser Säuren mit Wismuth enthält.

bade, löst den Rückstand in Wasser, unter Hinzufügen von etwas Chlorwasserstoffsäure, und verdünnt nun in der Art, dass auf etwa 1 g der Oxyde mindestens 500 ccm Wasser kommen. Diese Flüssigkeit wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, so dass dieselbe nur noch eine ganz geringe Menge freie Säure enthält. Der Punkt lässt sich genau treffen, wenn man tropfenweise soviel Natriumcarbonat hinzufügt, bis eben ein Niederschlag entsteht und letzteren mit einigen wenigen Tropfen ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringt. In diese kalte Lösung leitet man Schwefelwasserstoffgas ein, so lange noch Schwefelzink gefällt wird, fügt dann, zur Ueberführung der chlorwasserstoffsauren Lösung in eine essigsaure, einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas fort. bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Nach 12 Stunden wird das Schwefelzink abfiltrirt, mit Wasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat hinzufügt, ausgewaschen und nach S. 29 bestimmt. In der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wird das Nickel nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, wie S. 30 angegeben, gefällt und bestimmt. Hält man das obige Verfahren ganz genau ein, so ist das erhaltene Schwefelzink frei von Schwefelnickel. Für den weniger Geübten ist es indess schwierig, eine exacte Scheidung beider Metalle zu bewirken, so dass eine nochmalige Lösung des mit schwarzem Schwefelnickel verunreinigten Schwefelzinks und Wiederholung der Trennung erforderlich ist.

Nach Hampe ist es vortheilhafter, die Metalle, anstatt in essigsaure, in ameisensaure Salze überzuführen. Bedingung ist, dass auf je 250—500 ccm Flüssigkeit 15—20 ccm Ameisensäure, spec. Gew. 1,2, enthalten sind. Man macht mit Ammoniak alkalisch, fügt die Ameisensäure hinzu und fällt die heisse Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas. Das Schwefelzink wird mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas ameisensaures Ammonium und Ameisensäure hinzufügt, ausgewaschen.

Von Berg erhielt nach der Hampe'schen Methode bessere Resultate durch Hinzufügen von nur 3 ccm Ameisen-

säure, spec. Gew. 1,2, zu circa 350 ccm der Lösung der Metalle. Um nachträgliche Ausscheidung von Schwefelnickel zu verhüten, ist es zweckmässig, gleich nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zu filtriren.

Zur Trennung beider Metalle kann man auch den folgenden Weg einschlagen. In der durch Eindampfen mit Salpetersäure von Rhodankalium befreiten Flüssigkeit fällt man das Nickel als Hydroxydul nach der S. 30 angegebenen Methode, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht mit heissem Wasser vollständig aus. Da der Nickelniederschlag noch kleine Mengen Zink enthält, so muss man denselben wiederum lösen und die Fällung wiederholen.

Zur Bestimmung des Zinks in den vereinigten Filtraten säuert man mit Essigsäure an, erhitzt zum Kochen und fällt das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas (S. 28). Bei Gegenwart von Kobalt oder Eisen ist das Nickel von diesen Metallen zu trennen. Hierzu verfährt man nach der bei „Nickelmünzen" (S. 54) angegebenen Methode.

Eine andere Methode, Zink und Nickel zu trennen, beruht auf dem Verhalten der beiden in Cyankalium[1]) gelösten Doppelsalze gegen Kaliummonosulfid (K_2S). Versetzt man die von Rhodanwasserstoffsäure durch Eindampfen mit Salpetersäure befreite concentrirte Auflösung der beiden Metalle mit Kalilauge im Ueberschuss und fügt soviel Cyankalium hinzu, dass sich der entstandene Niederschlag wiederum auflöst, so wird durch Schwefelkalium nur Schwefelzink ausgeschieden. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit kocht man zur Zersetzung des Kaliumnickelcyanürs und des Ueberschusses an Cyankalium mit Königswasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Blausäure riecht. In der von Säure möglichst befreiten Flüssigkeit wird das Nickel wie gewöhnlich als Hydroxydul abgeschieden.

Da durch Schwefelkalium gefälltes Schwefelzink leicht Schwefelkalium zurückhält, so kann dasselbe nicht direct gewogen werden. Man löst es daher wieder in Chlorwasser-

---

[1]) Dasselbe muss rein und die Lösung frisch bereitet sein.

stoffsäure auf und fällt in der von Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit das Zink entweder als Carbonat oder oxalsaures Salz (S. 27).

Legirung von Zinn, Kupfer, Blei und Zink.

Die Methode der Analyse ergibt sich leicht aus dem früher Mitgetheilten. Man scheidet zunächst das Zinn als Oxyd nach dem bei „Bronzemünzen“ (S. 53) angegebenen Verfahren, fällt im Filtrate das Blei durch Eindampfen mit Schwefelsäure (S. 49) und nach Verjagen des Alkohols das Kupfer als Rhodanür (S. 21). In dem erhaltenen Filtrate zerstört man die Rhodanwasserstoffsäure durch Eindampfen mit Salpetersäure, und bestimmt das Zink nach einer der S. 27 angegebenen Methoden.

Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Cadmium.

Wood'sches Metall.

Zur Ausführung der Analyse scheidet man zunächst das Zinn als Oxyd (S. 53) ab und trennt im Filtrate Blei von Wismuth nach der S. 57 angegebenen Methode.

In dem vom Wismuthoxychlorid erhaltenen Filtrat wird nach vorheriger Concentrirung das Cadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelcadmium gefällt. Der Niederschlag wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure zusetzt, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Aus der bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Menge Schwefelcadmium (CdS) wird das metallische Cadmium berechnet.

Statt das Cadmium als Schwefelmetall zu bestimmen, kann man dasselbe auch als Cadmiumcarbonat abscheiden und dieses durch Glühen in Cadmiumoxyd (CdO) überführen. Man verfährt hierbei genau, wie bei der Bestimmung des Zinks angegeben wurde (Fällung mit Natriumcarbonat S. 27). Beim

Glühen des Niederschlages ist besonders darauf zu achten, dass derselbe vorher ganz vollständig vom Filter entfernt werde. Um indess beim Einäschern des Filters eine Reduction und Verflüchtigung von noch anhängendem Cadmiumcarbonat zu vermeiden, befeuchtet man dasselbe mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, trocknet und äschert es auf dem Tiegeldeckel ein.

Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber.

Die Analyse wird wie die des Wood'schen Metalls ausgeführt. Aus der vom Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber. Dasselbe wird möglichst rasch auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei derselben Temperatur als solches (HgS) gewogen.

Bei der Trennung des Wismuths von Quecksilber nach der oben beschriebenen Methode ist es nothwendig, dass letzteres als Oxyd in der Flüssigkeit vorhanden ist. Um sicher zu sein, dass alles Quecksilberoxydulnitrat in Oxydnitrat übergeführt ist, setzt man das Digeriren der Legirung mit Salpetersäure einige Zeit hindurch fort.

Legirung von Antimon und Blei.

Hartblei. Buchdruckerlettern.

Zur Trennung des Antimons von Blei in Legirungen sind verschiedene Wege vorgeschlagen worden. Nach der einen Methode soll man die möglichst fein vertheilte Legirung in einem Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure und Weinsäure lösen, die Lösung mit Ammoniak alkalisch machen und einen Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium hinzufügen. Dem sich ausscheidenden Schwefelblei sind indess stets grössere Mengen von Schwefelantimon beigemengt, so dass man genöthigt ist, den abfiltrirten Niederschlag wiederholt mit neuen

Quantitäten von Schwefelammonium zu digeriren, eine Operation, welche ebenso lästig als zeitraubend ist. Nach einer anderen Vorschrift wird die Lösung der Legirung in Weinsäure und Salpetersäure nach dem Verdünnen mit Wasser mit verdünnter Schwefelsäure zur partiellen Fällung des Bleis versetzt und im Filtrate das Antimon von dem noch in Lösung befindlichen Blei getrennt. Diese Methode hat vor der anderen keine Vorzüge, abgesehen davon, dass das Bleisulfat antimonhaltig sein kann.

Am leichtesten gelingt die Trennung beider Metalle in der Art, dass man die fein vertheilte Legirung in einem Porzellantiegel mit Kalium- oder Natriumpentasulfid (K_2S_5) erhitzt, wodurch das Blei in unlösliches Schwefelblei und das Antimon in in Wasser lösliches Sulfosalz übergeführt wird. Vielfach wendet man zur Bildung genannter Polysulfide der Alkalien ein Gemenge aus gleichen Theilen von Natrium- oder Kaliumcarbonat und Schwefelpulver an und schmilzt die Legirung mit der vier- bis fünffachen Menge des erwähnten Gemisches. Wenn man in gedachter Art verfährt, so erhält man bei der nachherigen Ausscheidung des Schwefelantimons eine reichliche Beimengung von Schwefel, welcher die Bestimmung des Antimons als Sulfür erschwert. Die Menge des Schwefels lässt sich wesentlich vermindern, wenn man die Lösung des Antimonsulfosalzes mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt, und nach und nach von demselben soviel hinzugiebt. bis Ausscheidung von Schwefelantimon beginnt. Man fügt dann vorsichtig soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Mit der Flüssigkeit und dem Niederschlage verfährt man wie unten angegeben.

Bei Anwendung von entwässertem Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit) [1]) mengt man, je nach dem Antimongehalte, 1—2 g der möglichst zerkleinerten Legirung in einem Porzellantiegel mit der vier- bis fünffachen Menge von entwässertem

[1]) Das Salz wird bei 215° C. wasserfrei, bei 220—225° tritt bereits Zersetzung ein: es sintert hierbei zusammen, ohne zu schmelzen. Beim gelinden Glühen zerfällt das Salz in Natriumpentasulfid und Natriumsulfat.

Natriumhyposulfit und erhitzt den gut bedeckten Tiegel etwa eine halbe Stunde lang mit einer ganz kleinen Gasflamme, so dass der Tiegel nicht rothglühend wird. Der Rückstand wird, nachdem der Tiegel fast erkaltet ist, mit heissem Wasser extrahirt, das rückständige Schwefelblei abfiltrirt, zuerst einige Male mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium und dann mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen. Das Schwefelblei kann durch ganz schwaches Glühen im Wasserstoffstrome als solches (PbS) bestimmt werden [1]).

Eine absolute Trennung des Antimons von Blei lässt sich nach keiner Methode erreichen. Bei genauen Bestimmungen ist man stets genöthigt, das rückständige Schwefelblei, bevor dasselbe im Wasserstoffstrome erhitzt wird, nochmals mit Natriumhyposulfit zu mengen und wie oben angegeben zu verfahren. Zur Bestimmung des Antimons versetzt man die vom Schwefelblei abfiltrirte, in einem bedeckten Becherglase befindliche Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction und erwärmt im Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht [2]). Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelantimon mit Schwefel, wird auf einem bei 100 ° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterlässt [3]). Um in dem, bei 100 ° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Niederschlag das Schwefelantimon zu bestimmen, entfernt man denselben so vollständig als möglich vom Filter, zerreibt in einem trockenen Achatmörser, wägt einen Theil (event. auch die ganze Menge) des homogenen Gemisches von Schwefelantimon mit Schwefel in einem Porzellanschiffchen ab und

---

[1]) Durch stärkeres Glühen wird dasselbe verflüchtigt. Man trage daher Sorge, dass nur der Boden des Tiegels ganz schwach rothglühend wird. (Classen, Journ. f. pract. Chemie **96.** 257.)

[2]) Das Austreiben des Schwefelwasserstoffs lässt sich durch Einleiten von Luft oder Kohlensäure sehr beschleunigen.

[3]) Man darf nie versäumen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf einen Gehalt an Antimon zu prüfen.

schiebt dasselbe in den S. 7 Fig. 5 abgebildeten Trockenkasten. Man leitet nun einen Strom von trockener Kohlensäure durch die Glasröhre und erhitzt den Trockenkasten auf 260—270° C.[1]), bis kein Schwefel mehr entweicht und das Gewicht des rückständigen, schwarzen Antimonsulfürs (Sb_2S_3) constant bleibt. Um Oxydation des Schwefelantimons zu verhüten, muss das Einleiten von Kohlensäure so lange fortgesetzt werden, bis das Schiffchen vollständig erkaltet ist.

Die vorstehende Methode, welche sehr genaue Resultate liefert, erfordert indess zur Ausführung einen grossen Aufwand an Zeit. Schwefelmetalle, welche sich durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auflösen, können rascher und ganz genau nach der von mir vorgeschlagenen Methode[2]) durch Ueberführung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelsäure und Bestimmung der letzteren als Baryumsulfat bestimmt werden. Dieses Prinzip habe ich schon seit mehreren Jahren zur Bestimmung der Schwefelverbindung im Ultramarin[3]), des Schwefels im Roheisen[4]) u. s. w. benutzt und zur Oxydation eine Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure angewendet[5]).

Die wenig angenehmen Eigenschaften des Broms einerseits, wie ferner der Umstand, dass der Fällung der Schwefelsäure stets Verjagen des Brom- und Salzsäureüberschusses vorausgehen muss, sind Ursachen genug, das Brom durch ein weit angenehmeres und sehr energisches Oxydationsmittel, Wasserstoffsuperoxyd, zu ersetzen[6]). Das Wasserstoffsuperoxyd bietet den grossen Vorzug, dass nach beendeter

---

[1]) 260° C. sind zur Entfernung des Schwefels vollständig ausreichend. Die Temperatur kann aber auch bis 300° C. steigen, ohne dass Zersetzung des Schwefelantimons eintritt.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **16.** 1061—1074.

[3]) Siehe 2. Aufl. der quant. Analyse S. 147.

[4]) ibid. S. 228.

[5]) Mit gleichem Erfolge lässt sich auch eine Lösung von Brom in 10% Bromkaliumlösung verwenden. (de Koninck.)

[6]) Bezugsquellen für schwefelsäurefreies Wasserstoffsuperoxyd sind die Flora-Apotheke (Dr. W. Halberstadt) in Weissensee bei Berlin und die chemische Fabrik von Dr. H. Trommsdorff in Erfurt.

Manipulation die Fällung der Schwefelsäure sofort erfolgen kann, da die Flüssigkeit keine Substanzen enthält, welche die Abscheidung von reinem Baryumsulfat beeinträchtigen. Das sich ausscheidende Baryumsulfat ist viel schwerpulveriger als sonst, setzt sich sehr rasch ab und lässt sich leicht filtriren.

Im gegebenen Falle bietet die Methode den nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass man direct das Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel zur Bestimmung des ersteren anwenden kann und es gleichgültig ist, ob der Niederschlag aus Antimontrisulfid oder Pentasulfid, oder aus einem Gemenge beider besteht, da beide Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure gekocht eine gleiche Menge von Schwefelwasserstoff liefern.

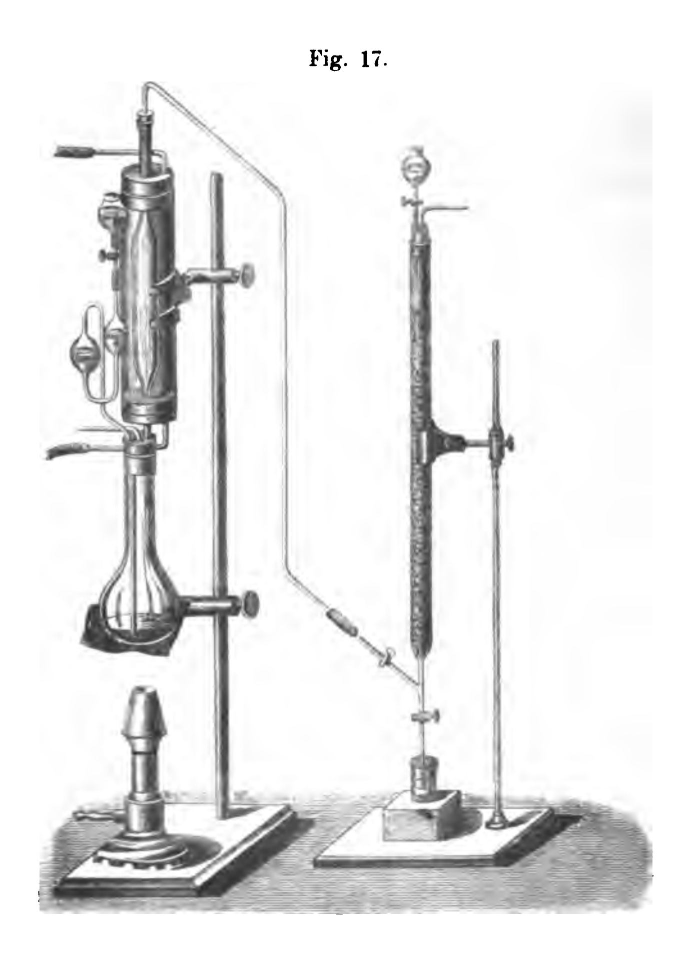
$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,SbCl_3.$$
$$Sb_2S_5 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,S + 2\,SbCl_3.$$

Zur Ausführung der Bestimmung kann man denselben Apparat anwenden, welchen ich bereits früher zu anderen Zwecken vorgeschlagen habe. Die Anordnung ergibt sich aus der umstehenden Fig. 17. Das kleine Kölbchen, welches zur Aufnahme des zu zersetzenden Schwefelantimons dient, ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In die eine Durchbohrung reicht das Abzugsrohr, in die zweite ein Trichterrohr und in die dritte ein für Kohlensäuregas bestimmtes Einleitungsrohr. Das Abzugsrohr ist mit dem S. 45 beschriebenen Kühler umgeben und steht in Verbindung mit einem zweiten, aufrecht stehenden Glasrohr, welches mit Glasperlen gefüllt ist und in welchem das Schwefelwasserstoffgas durch beständig herabtropfendes Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird. Die im Glasrohre sich ansammelnde Flüssigkeit kann durch einen Glashahn abgelassen werden. Um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit und aus dem Apparate in die mit Glasperlen gefüllte Röhre überführen zu können, steht das Einleitungsrohr mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat in Verbindung.

Man bringt das Gemenge von Schwefelantimon mit Schwefel in das Kölbchen, lässt durch das Trichterrohr etwa 50 ccm

verdünnte Chlorwasserstoffsäure zufliessen und dann einen mässig starken Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit streichen. Gleichzeitig lässt man aus dem Tropftrichter Wasserstoffsuperoxyd, welches man vorher mit 1/3 Volumen Ammoniak

Fig. 17.



versetzt, in die mit Glasperlen gefüllte Röhre eintropfen und am unteren Ende wieder abtropfen, in der Art, dass die Röhre etwa zu einem Viertel mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Den Inhalt des Kölbchens erhitzt man nun bis zum Kochen. Nach 15—20 Minuten ist die Operation beendet.

Die Oxydationsflüssigkeit enthält, neben unzersetztem Wasserstoffsuperoxyd und schwefelsaurem Salz, in der Regel etwas Hyposulfit. Um letzteres in schwefelsaures Salz umzusetzen und den Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, kocht man etwa 5 Minuten lang, versetzt dann vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Sb_2S_3 entsprechen $3\,BaSO_4$,
demnach $BaSO_4 : \frac{2}{3}Sb$.

Fig. 18.



An Stelle der mit Glasperlen gefüllten Röhre lässt sich jeder andere Absorptionsapparat verwenden. Der einfachste Apparat dieser Art, welcher für den gedachten Zweck sehr brauchbar ist und leicht hergestellt werden kann, ist von Arnold[1]) angegeben worden. Die Einrichtung und Anwendung desselben ergibt sich ohne Weiteres aus Figur 18.

Legirung von Kupfer, Zinn, Mangan (Zink) und Phosphor.

Phosphormanganbronze.

Digerirt man eine Legirung, welche neben Zinn Phosphor enthält, mit Salpetersäure, so resultirt kein reines Zinnoxyd, sondern ein Gemenge mit Phosphorsäure. Derartige Legirungen lassen sich daher nicht wie die übrigen analysiren, es sei denn, dass man nach Behandeln der Legirung mit Salpetersäure im Rückstande die genannten Substanzen von einander trennt. Da genannter Weg indess umständlich ist, so zieht man vor, durch Erwärmen der Legirung mit Königswasser das Zinn in lösliches Chlorid überzuführen und dasselbe (mit dem Kupfer) als Schwefelmetall abzuscheiden. Zur Ausführung der Analyse erwärmt man eine abgewogene Menge der Legirung mit Königs-

[1]) Rep. analyt. Chem. 1885. Nr. 4.

wasser, bis zur vollständigen Lösung, verdampft im Wasserbade zur Trockne und löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt man Kupfer und Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus.

Um beide Metalle zu trennen, digerirt man die Schwefelmetalle mit gelbem Schwefelnatrium oder Schwefelkalium[1]), filtrirt, wäscht das zurückbleibende Schwefelkupfer zuerst mit Schwefelalkali, dann mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus und bestimmt das Schwefelkupfer als Cu_2S durch Glühen im Wasserstoffstrome. (S. Best. des Zinks S. 29.)

Vorzuziehen ist, den Niederschlag der beiden Schwefelmetalle in einen Porzellantiegel zu bringen, das Filter einzuäschern und die Trennung durch Erhitzen mit entwässertem Natriumhyposulfit zu bewirken. (Siehe S. 64.)

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung von Natriumzinnsulfid versetzt man nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, lässt in gelinder Wärme absitzen und filtrirt das Gemenge von Zinnsulfid mit Schwefel ab. Da das Zinnsulfid Neigung hat, trübe durch das Filter zu laufen, so muss dasselbe mit einer Lösung von Ammoniumacetat, welche mit Essigsäure angesäuert wurde, bis zur Entfernung des Chlornatriums ausgewaschen werden. Den trockenen Niederschlag befreit man möglichst vom Filter, äschert letzteres auf dem Deckel ein, befeuchtet die Asche wiederholt mit Salpetersäure und glüht.

Zur Entfernung des Schwefels und zur Ueberführung des Zinnsulfids in Zinnoxyd (SnO_2) erhitzt man den bedeckten Tiegel zuerst längere Zeit ganz schwach, entfernt dann den Tiegeldeckel und erhitzt so lange bei Luftzutritt, bis keine schwefelige Säure mehr entweicht. Man glüht nunmehr stark, mit Hülfe des Gebläses, lässt erkalten, bringt zur Entfernung der letzten Reste von Schwefelsäure ein Stückchen Ammonium-

---

[1]) In Kalium- oder Natriumsulfid löst man unter Erwärmen eine Quantität Schwefel auf.

carbonat in den Tiegel und wiederholt das Glühen, bis das Gewicht constant ist.

Viel rascher gelangt man zum Ziele, wenn man den für Antimonbestimmung vorgeschlagenen Weg (S. 66) befolgt und die Menge von Schwefelwasserstoffgas bestimmt, welche durch Zersetzung des Zinnsulfids mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gebildet wird.

Zur Trennung des Zinks von Mangan fügt man zu dem Filtrate des Schwefelwasserstoff-Niederschlages Natriumacetat im Ueberschuss (zur Bildung von Acetaten und freier Essigsäure) und Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Das ausgeschiedene Schwefelzink bestimmt man nach der S. 29 angegebenen Methode und fällt das Mangan im Filtrate auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium. (S. 34.) Die Trennung beider Metalle kann auch nach der Hampe'schen Methode bewirkt werden. (Siehe Neusilber.)

Die Bestimmung des Phosphors führt man zweckmässig in einer besonderen, grösseren Menge der Legirung (1—2 g) aus, da die Menge desselben nicht bedeutend ist. Zur Auflösung der Legirung verfährt man wie vorhin, entfernt das Königswasser vollständig durch Abdampfen, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure als Ammoniummolybdatphosphat. Man befolgt hierzu das S. 37 angegebene Verfahren.

Legirung von Antimon und Zinn.

Man oxydirt eine abgewogene Menge der zerkleinerten Legirung in einer bedeckten Porzellanschale durch vorsichtiges Hinzufügen von concentrirter Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) und erwärmt, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, so lange, bis der Rückstand rein weiss erscheint. Nach dem Abdampfen bringt man den Rückstand in einen Silbertiegel, spült die letzten Reste der in der Schale noch befindlichen Oxyde mit Natronlauge in den Tiegel, dampft zur Trockne ab, mengt den Rückstand mit der achtfachen Menge von festem Natriumhydrat und schmilzt längere Zeit (über der einfachen

Gaslampe) in der Rothglühhitze. Die erkaltete Schmelze wird, um das gebildete Natriumstannat (zinnsaure Natrium) in Lösung zu bringen, mit vielem heissen Wasser übergossen, umgerührt und nach dem Erkalten ein Drittel Volumen Alkohol vom spec. Gewicht 0,833 hinzugefügt. Hat sich das hierbei ungelöst zurückbleibende Natriumantimoniat (antimonsaure Natrium) abgesetzt, so filtrirt man ab und wäscht den Rückstand zuerst mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol von obiger Stärke und dann mit 3 Volumen Alkohol und 1 Volumen Wasser vollständig aus.

Ist der Gehalt an Zinn bedeutend, so ist nochmaliges Schmelzen des Natriumantimoniats mit Natriumhydrat erforderlich.

Das alkoholische Filtrat versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction [1]) und fällt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Zinnsulfid.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit einer verdünnten Auflösung von Ammoniumacetat, welcher man einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt hat, vollständig ausgewaschen und in Zinnoxyd (SnO_2) übergeführt. Um letzteres zu bewerkstelligen, befreit man das Filter möglichst von anhaftendem Schwefelzinn, bringt letzteres in einen Porzellantiegel und verbrennt das Filter auf dem umgelegten Porzellandeckel. Zur Oxydation des Schwefels erhitzt man den Niederschlag bei Luftzutritt zuerst längere Zeit schwach und zuletzt über dem Gebläse, nach vorherigem Hinzufügen einer kleinen Menge von Ammoniumcarbonat.

Man kann auch das Zinn aus der Menge von Schwefelwasserstoff, welche dasselbe durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure liefert, berechnen. (S. 66 und 71.)

Zur Bestimmung des Antimons löst man das Natriumantimoniat auf dem Filter mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Chlorwasserstoff- und Weinsäure und fällt in der mit

[1]) Scheidet sich hierdurch ein weisser Niederschlag von Natriumstannat aus, so ist es nicht nothwendig, so viel Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, bis derselbe gelöst wird, sondern man führt die Verbindung einfach durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnsulfid über.

Wasser verdünnten Auflösung das Antimon mit Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon. Will man das Antimon als Trisulfid wägen (siehe S. 65), so thut man gut, vor dem Erhitzen im Kohlensäurestrom etwas gepulverten Schwefel hinzuzufügen [1]).

Legirung von Arsen und Antimon.

Zur Trennung des Antimons von Arsen kann man wie zur Trennung des ersteren von Zinn verfahren. Die vom Natriumantimoniat abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Arsen als Natriumarsenat (arsensaures Natrium). Man säuert mit Chlorwasserstoffsäure an, verjagt den Alkohol und concentrirt die Lösung bis auf etwa 50 ccm. Zu dieser Flüssigkeit fügt man $^1/_3$ Volumen Ammoniak und dann tropfenweise Chlormagnesiumlösung. Man befolgt im Uebrigen genau das zur Bestimmung der Phosphorsäure (siehe Natriumphosphat S. 36) angegebene Verfahren.

Der Niederschlag von Ammonium-Magnesiumarsenat kann entweder auf einem bei 105 ° C. getrockneten, gewogenen Filter abfiltrirt und nach vorherigem Trocknen bei derselben Temperatur als solches, oder auch als Magnesiumarsenat ($Mg_2As_2O_7$) bestimmt werden.

Der bei 105 ° C. bis zum constanten Gewicht getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $MgNH_4AsO_4$.

Zur Ueberführung in $Mg_2As_2O_7$ bringt man den Niederschlag möglichst vollständig in einen Porzellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure, äschert das Filter nach vorherigem Anfeuchten mit Ammoniumnitrat oder Salpetersäure auf dem umgelegten Tiegeldeckel ein, erhitzt den Niederschlag zuerst im Luftbade einige Zeit bei 130 ° C. und steigert die Temperatur allmälig auf 400 ° C. Hat man das Erhitzen einige Stunden (zur Verflüchtigung des Ammoniaks) fortgesetzt, so

---

[1]) Am einfachsten und sichersten scheidet man Antimon und Zinn auf elektrolytischem Wege. Siehe Classen: Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft **21.** 2897.

wird der Tiegel nach und nach stärker bis zum hellen Rothglühen erhitzt.

Um beim Einäschern des Filters einen Verlust an Arsen zu verhüten, kann man auch ein bei 105 ° C. getrocknetes und gewogenes Filter anwenden, die Hauptmasse des Niederschlages in einen tarirten Porzellantiegel bringen, durch Glühen in Magnesiumarsenat überführen und den am Filter noch anhaftenden Niederschlag durch directe Wägung (nach vorherigem Trocknen bei 107 ° C. bis zum constanten Gewicht) bestimmen.

Gute Resultate erhält man auch, wenn man den Niederschlag von Magnesium-Ammoniumarsenat auf dem Filter in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 löst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel im Wasserbade zur Trockne bringt und den Rückstand vorsichtig im Sandbade oder auf einer Asbestplatte, zur Entfernung der Ammoniumsalze, erhitzt. Schliesslich steigert man die Temperatur zur schwachen Rothgluth und glüht etwa 5 Minuten lang.

Wie schon aus dem Vorstehenden hervorgeht, ist die Bestimmung des Arsens als $Mg_2As_2O_7$ complicirt und zeitraubend. Es ist daher vorzuziehen, die unten angegebene Methode (Ueberführung in As_2S_5) zu befolgen, zu welchem Zwecke die von Natriumantimoniat abfiltrirte Flüssigkeit zuerst mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und der Alkohol vollständig verjagt wird.

Die von Bunsen zur Trennung des Antimons von Arsen angegebene Methode beruht darauf, dass aus einer Flüssigkeit, welche Arsensäure und Antimonsäure enthält, Schwefelwasserstoff in der Kälte nur Antimon, als Sb_2S_5 abscheidet.

Die zerkleinerte Legirung wird mit concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation erwärmt, der Ueberschuss an Säure verdampft und der Rückstand in reiner Kalilauge (das Kaliumhydrat muss aus Alkohol gereinigt sein) gelöst[1]). Man bringt die Lösung in einen Porzellantiegel von

[1]) Liegen Schwefelverbindungen der beiden Metalle vor, so löst man dieselben direct in Kalilauge.

circa 150 ccm Inhalt, sättigt mit Chlorgas, erhitzt alsdann den mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel im Wasserbade, fügt nach und nach concentrirte Chlorwasserstoffsäure in grossem Ueberschuss hinzu und verdampft ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit im Wasserbade. Das Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure und Concentriren der Flüssigkeit wird so oft wiederholt, bis alles Chlor entfernt ist; schliesslich löst man in Wasser auf Zusatz von Salzsäure. Fügt man nun zu der mit Wasser stark verdünnten Lösung für jedes Decigramm der etwa darin vorhandenen Antimonsäure ungefähr 100 ccm frisch bereitetes und gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, so fällt alles Antimon als Pentasulfid (Sb_2S_5) aus. Um eine partielle Ausfällung von Arsen zu verhüten, muss der Ueberschuss von Schwefelwasserstoff sofort aus der Flüssigkeit entfernt werden, was mittelst eines durch Baumwolle filtrirten stürmischen Luftstroms geschieht, welchen man durch die in einem bedeckten Becherglase befindliche Flüssigkeit streichen lässt. Zur Entfernung des Schwefelwasserstoff-Ueberschusses genügen etwa 20 Minuten.

Das Antimonpentasulfid wird auf einem bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt (am Besten mittelst der Wasserluftpumpe), zuerst einige Male mit Wasser, dann der Reihe nach achtmal mit Alkohol, viermal mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich dreimal mit Alkohol ausgewaschen, resp. das Filter mit den genannten Flüssigkeiten angefüllt. Das Sb_2S_5 wird bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Um das Arsen in der vom Antimonniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen, erhitzt man dieselbe nach Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser auf dem Wasserbade und leitet wiederholt und längere Zeit, in der Wärme und während des Erkaltens der Flüssigkeit, einen raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas in dieselbe ein, lässt den Niederschlag bei mässiger Wärme einen Tag lang absitzen und filtrirt auf einem bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter. Zur Entfernung der in dem Niederschlage enthaltenen geringen Schwefelmengen behandelt man denselben genau wie

den Antimonniederschlag, trocknet alsdann bei 110° C. und bestimmt das Gewicht des Arsenpentasulfids (As_2S_5).

Die einfachste und sicherste Scheidung beider Metalle ist die durch Elektrolyse.

Legirung von Arsen, Antimon und Zinn.

Zur Analyse einer Substanz, welche die genannten drei Metalle enthält, empfiehlt es sich wohl am meisten, zuerst das Arsen zu eliminiren und alsdann Antimon und Zinn von einander zu trennen.

Die Scheidung des Arsens von Antimon und Zinn beruht auf Ueberführung desselben in Arsenchlorür und Destillation als solches. Diese für gedachten Zweck zuerst von E. Fischer angewendete Methode ist auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium durch F. Hufschmidt wesentlich modifizirt und vereinfacht worden [1], so dass dieselbe unstreitig allen bisherigen Verfahren vorzuziehen ist.

Wie schon erwähnt, setzt die Methode voraus, dass das Arsen in der der arsenigen Säure entsprechenden, flüchtigen Chlorverbindung in Lösung sich befindet. Um alles Arsen in Arsenchlorür überzuführen, bedient sich E. Fischer einer Eisenchlorürlösung [2], welche indess durch Eisenvitriol- oder besser Eisen-Ammoniumsulfat ersetzt werden kann [3], wenn man die Methode nach der Hufschmidt'schen Modification ausführt.

Man oxydirt eine abgewogene Menge der Legirung mit

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **17.** 2245.

[2]) Man übergiesst eine grössere Quantität Eisenfeile mit verdünnter, 25proc. Salzsäure, lässt zuerst in der Kälte, nachher in der Wärme einwirken und filtrirt von dem ungelösten Eisen ab. Die Lösung wird in kleinen, gut verschlossenen Flaschen aufgehoben.

Da in die Eisenchlorürlösung leicht Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe übergehen können, so sind die beiden erwähnten Sulfate jedenfalls vorzuziehen.

[3]) Classen u. Ludwig, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft **18.** 1110.

concentrirter Salzsäure und Kaliumchlorat[1]), bis keine Einwirkung mehr erfolgt, und verdampft die Säure im Wasserbade. Den Rückstand spült man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einen Siedekolben von 500—600 ccm Inhalt[2]), versetzt mit 20—25 ccm Eisenchlorürlösung oder circa 25 g Eisendoppelsalz und fügt noch soviel concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass das Gesammtvolumen etwa 200 ccm beträgt. Man stellt den Kolben schräg (etwa unter 45°) auf ein Drahtnetz und verbindet denselben einerseits mit einem zur Entwickelung von Salzsäuregas dienenden Kolben und andererseits mit einem gewöhnlichen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt. Letzterer steht noch mit einem theilweise mit Wasser angefüllten Becherglase in Verbindung. Die ganze Anordnung ist aus der umstehenden Figur 19 leicht ersichtlich. Der zur Entwickelung von Chlorwasserstoffgas bestimmte, etwa 4 Liter fassende Kolben enthält circa 500 g Kochsalz, welches mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,6 übergossen wird.

Der zur Aufnahme des Arsenchlorürs bestimmte Kolben wird mit 400—500 ccm Wasser angefüllt, in ein tiefes Gefäss gestellt und mit Hülfe der Wasserleitung gut abgekühlt.

Man entwickelt nun durch Erwärmen des Kolbens Salzsäuregas und leitet dasselbe so lange in die Lösung von Arsen, Antimon und Zinn ein, bis keine Absorption mehr stattfindet, was etwa eine Stunde Zeit in Anspruch nimmt. Sodann erhitzt man die Lösung zum Sieden und destillirt unter einem lebhaften Strom von Chlorwasserstoffgas circa 80—100 ccm ab. Wenn die Vorlage gut abgekühlt wird, so geht keine Spur von Arsenchlorür in das Becherglas über. Das Gelingen der Scheidung des Arsens hängt einzig davon ab, dass man die Lösung der Metalle vollständig mit Chlorwasserstoff sättigt, ehe man die Destillation beginnt. Es

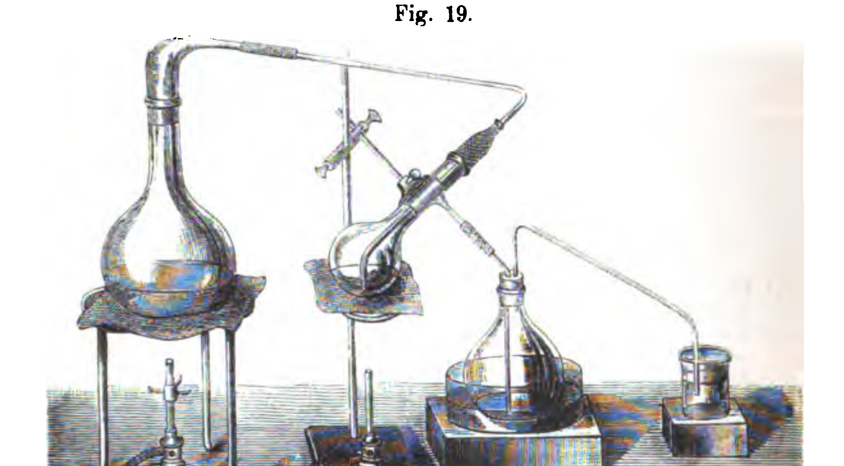
[1]) Salpetersäure ist, wegen der nachherigen Einwirkung auf das Eisenoxydulsalz, nicht zu verwenden. Hat man solche angewendet, so muss dieselbe durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt werden.

[2]) Es ist gleichgültig ob durch die Chlorwasserstoffsäure der Rückstand vollständig gelöst wird oder nicht.

gelingt, selbst grössere Quantitäten von Arsen (0,5 g As_2O_3) durch eine einzige Destillation als Chlorür zu verflüchtigen.

Zur Bestimmung des Arsens in der Vorlage kann man verschiedene Wege einschlagen. Entweder man versetzt die Flüssigkeit mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet kurze Zeit Schwefelwasserstoffgas ein und bestimmt das gefällte Arsentrisulfid (As_2S_3) auf einem bei 110° C.

Fig. 19.



getrockneten und gewogenen Filter [1]), oder man oxydirt den Niederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt die gebildete Schwefelsäure [2]). Im letzteren Falle vermeidet man einen grossen Ueberschuss an Schwefelwasserstoff und entfernt denselben durch Einleiten von Kohlensäuregas. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so hebt man die überstehende Flüssigkeit ab, versetzt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und fügt etwa 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Man erhizt nun zum Kochen, setzt dieses so lange fort, bis

---

[1]) Das Auswaschen des Niederschlages mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff etc. geschieht genau wie zur Bestimmung von Antimonpentasulfid angegeben wurde. (S. 75.)

[2]) Classen, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. **16.** 1061.

keine Gasbläschen mehr aufsteigen, säuert stark mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt mit Chlorbaryum. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat berechnet man die Menge von Arsen.

$$As_2S_3 = 3\,BaSO_4,\ BaSO_4 : {}^2/_3\ As.$$

In dem Destillat lässt sich die arsenige Säure auch maassanalytisch bestimmen, wenn man die Chlorwasserstoffsäure mit Kalium- oder Natriumcarbonat neutralisirt[1]), bezw. einen Ueberschuss hinzufügt und mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt titrirt. (Siehe Maasanalyse: Jodlösung gegen Natriumarsenit.)

Was nun die Bestimmung von Antimon und Zinn anbelangt, so trennt man dieselben zunächst vom Eisen durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, wäscht den Niederschlag vollständig aus und oxydirt mit concentrirter Salpetersäure. Im Uebrigen verfährt man wie S. 71 zur Trennung der beiden Metalle angegeben wurde.

Die Analyse der Legirung lässt sich auch nach der folgenden, indess weniger empfehlenswerthen Methode ausführen.

Zur Scheidung des Antimons von Zinn und Arsen verfährt man wie S. 71 angegeben wurde. Die alkoholische, von Natriumantimoniat abfiltrirte Flüssigkeit enthält jetzt neben Natriumstannat das Arsen als Natriumarsenat. Man verjagt den Alkohol, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und leitet, gleichgültig, ob letztere eine Ausscheidung eines Niederschlages bewirkte, Schwefelwasserstoffgas, zuerst längere Zeit in der Wärme und später in der Kälte, ein. Man lässt die Flüssigkeit längere Zeit an einem warmen Orte stehen, filtrirt alsdann die Schwefelmetalle auf einem bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter[2]) und trocknet bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht.

Um in diesem Gemenge von Schwefelarsen, Schwefelzinn und Schwefel das Arsen und Zinn zu bestimmen, bringt man

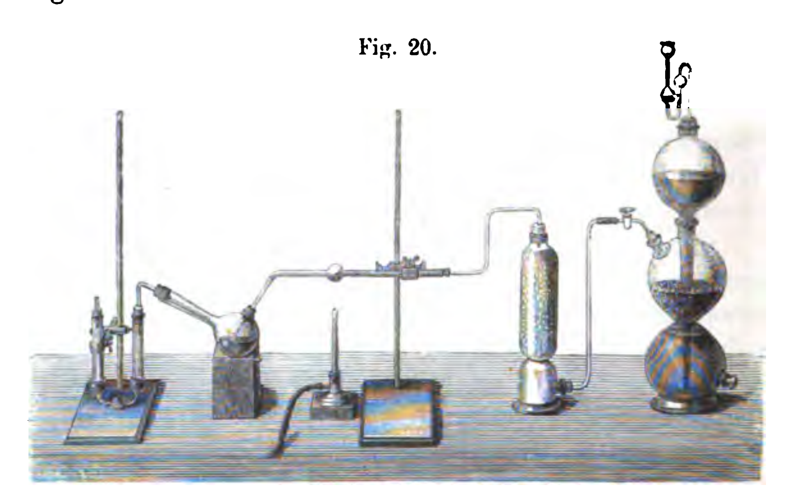
---

[1]) Man stellt die Präparate aus den Hydrocarbonaten durch schwaches Erhitzen derselben dar.

[2]) In Betreff der Filtration des Zinnsulfids ist das S. 70 Gesagte zu berücksichtigen.

eine gewogene Menge des Niederschlages in eine Kugelröhre [1]), verbindet den einen Schenkel mit einem Schwefelwasserstoffapparat (Fig. 20), während man den anderen, abwärts gebogenen Schenkel in Ammoniak taucht. Um keinen Verlust

Fig. 20.



an Schwefelarsen zu erleiden, wird die Vorlage mit einem zweiten, mit Ammoniak theilweise gefüllten Absorptionsapparat verbunden.

Ist der ganze Apparat mit Schwefelwasserstoffgas angefüllt, so erhitzt man den Inhalt der Kugel zuerst gelinde und nach und nach stärker, so lange sich noch ein Anflug von Schwefelarsen bildet.

Nach dem Erkalten des Apparates schneidet man den abwärts gebogenen Schenkel der Röhre direct hinter der Kugel ab und löst das darin angesetzte Sublimat durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Hierauf werden Kalilauge und Inhalt der Vorlage in einer Porzellanschale im Wasserbade verdampft und der Rückstand vorsichtig mit rauchender Salpetersäure oxydirt.

---

[1]) Kann man die abgewogene Substanz nicht ohne Verlust in die Kugel füllen, so trocknet man letztere vorher bei 110° C., bestimmt ihr Gewicht, bringt dann eine beliebige Menge der Schwefelmetalle in dieselbe, trocknet bei derselben Temperatur und wägt die Kugelröhre zurück.

Man kann auch den Inhalt der Vorlagen direct mit Chlorwasserstoffsäure übersättigen und das suspendirte Schwefelarsen unter Zusatz von gepulvertem Kaliumchlorat erwärmen, bis alles Arsen (als Arsensäure) in Auflösung ist.

In beiden Fällen filtrirt man den noch unoxydirt zurückgebliebenen Schwefel ab und fällt im Filtrate nach vorherigem Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss, das Arsen als Ammonium-Magnesiumarsenat. Fällung und Auswaschen des Niederschlages werden genau wie S. 73 ausgeführt.

Zur Ueberführung des in der Kugel nach der Zersetzung zurückgebliebenen Zinnsulfids in Zinnoxyd bringt man dasselbe in einen Porzellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure und erhitzt zuerst einige Zeit schwach und nach und nach stärker zum hellen Rothglühen (S. 72).

Hat man eine Kugelröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase angewandt, so kann die Ueberführung des Zinnsulfids in Zinnoxyd auch durch Ueberleiten von atmosphärischer Luft über das glühende Zinnsulfid geschehen.

Trennung des Baryums von Calcium [1].

Erste Methode. Man löst 0,5—0,8 g der Carbonate in möglichst wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss an Säure durch Eindampfen und versetzt die verdünnte, neutrale oder schwach saure Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss, fügt ein Drittel Volumen Alkohol von 90—95 % hinzu und lässt 12 Stunden lang in der Kälte stehen. Das Kieselfluorbaryum ($BaSiFl_6$) wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, mit einer Mischung aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

In der vom Baryumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Calcium durch verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss.

[1]) Zur Analyse benutzt man zweckmässig ein Gemisch der beiden Carbonate.

Das Calciumsulfat wird abfiltrirt, mit Alkohol vollständig ausgewaschen und durch schwaches Glühen im Porzellan- oder Platintiegel als solches bestimmt.

Zweite Methode. Dieselbe beruht auf der Zersetzbarkeit des Calciumsulfats durch Ammoniumcarbonat. Man verdampft in einer Porzellanschale die chlorwasserstoffsaure Auflösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (wobei ein Ueberschuss möglichst zu vermeiden ist), verjagt die Schwefelsäure durch stärkeres Erhitzen und versetzt den Rückstand mit einer concentrirten Auflösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak hinzugefügt hat. Nach 4—6 Stunden ist das Calciumsulfat in Calciumcarbonat übergeführt [1], während das Baryumsulfat nicht zersetzt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, zuerst mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung und dann mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr enthält. Behandelt man nun den Niederschlag mit ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so geht das Calciumcarbonat als Chlorcalcium in Auflösung und wird aus dieser als Calciumoxalat abgeschieden (S. 19).

Das in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Baryumsulfat wird als solches gewogen. (Siehe Bestimmung der Schwefelsäure S. 21.)

Dritte Methode. Die nachfolgende Methode basirt auf der Abscheidung des Baryums als Chromat ($BaCrO_4$) bei Gegenwart von Essigsäure. Zu diesem Zwecke löst man die Carbonate in verdünnter Essigsäure und versetzt mit Ammoniumbichromat in geringem Ueberschuss.

Hierdurch wird nur das Baryum als gelbes Baryumchromat abgeschieden. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so filtrirt man ab und wäscht entweder mit verdünnter Essigsäure oder mit Wasser, welchem man 1/3 Volumen Alkohol hinzufügt, aus. Das Baryumchromat wird am Besten nach dem Trocknen schwach geglüht und gewogen. Anstatt zu glühen, kann man das Baryumchromat auch auf einem bei 110° getrockneten

---

[1]) Die Zersetzung wird durch öfteres Umrühren der Flüssigkeit befördert.

Filter abfiltriren, bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht trocknen und die Gewichtszunahme des Filters bestimmen. Der Niederschlag ist indess nicht ganz wasserfrei, sondern hält, selbst nach längerem Trocknen, etwa 0,5 % Wasser zurück.

Sind Baryum und Calcium als Carbonate in einer Substanz enthalten, so lässt sich der Gehalt an $BaCO_3$ und $CaCO_3$ auch indirect ermitteln, wenn man die Summe beider und die in dem Gemisch enthaltene Kohlensäure bestimmt. Letztere ergibt sich aus dem Gewichtsverlust, wenn man die Carbonate mit einer gewogenen überschüssigen Menge von Boraxglas (entwässerter, geschmolzener Borax) bis zum constanten Gewicht glüht. (Siehe auch: Trennung des Baryums von Strontium.)

Trennung des Baryums von Strontium [1].

Man bestimmt das Baryum als Kieselfluorbaryum und im Filtrate das Strontium als Sulfat und verfährt wie vorhin. Die zweite zur Trennung des Baryums von Calcium angegebene Methode ist auch zur Trennung von Strontium anwendbar. Zur Bestimmung des letzteren entfernt man die Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen, löst in Wasser, versetzt mit einem gleichen Volumen Alkohol und mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss.

Nach den Versuchen von Fresenius gelingt die Trennung beider auch durch Fällung des Baryums in essigsaurer Lösung als Chromat (S. 82). Um eine vollständige Trennung zu erzielen, ist indess doppelte Fällung des Baryums erforderlich. Zur Bestimmung des Strontiums im Filtrate fällt man dasselbe zunächst als Strontiumcarbonat (mittelst Ammoniumcarbonat) und führt dies durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Sulfat über.

Endlich kann man auch in der Art verfahren, dass man in dem Gemenge der Carbonate die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Da das Strontiumcarbonat leicht

---

[1]) Man wendet ein Gemenge der Carbonate zur Analyse an.

in Strontiumoxyd übergeht, so ist ein Zusatz von Boraxglas überflüssig.

Bezeichnet S die Summe der kohlensauren Salze, C die gefundene Kohlensäure, so ist:

$$x\ (CaCO_3) = 2{,}10508\ (3{,}3527\ C - S).$$

Trennung von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

Zur Trennung des Magnesiums von den drei übrigen verdampft man die Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit starkem Alkohol und fügt tropfenweise concentrirte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss hinzu. Hierdurch werden Baryum, Strontium und Calcium als Sulfate ausgeschieden, während Magnesiumsulfat in Auflösung bleibt. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, wird derselbe abfiltrirt, zuerst mit absolutem Alkohol, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt, dann (zur Entfernung kleiner Mengen mitgefällten Magnesiumsulfats) mit Alkohol von 35—40 % vollkommen ausgewaschen. In der von den unlöslichen Sulfaten abfiltrirten Flüssigkeit wird das Magnesium nach dem Verjagen des Alkohols und Versetzen mit Ammoniak im Ueberschuss als Magnesium-Ammoniumphosphat abgeschieden (siehe S. 24).

Zur Trennung der Sulfate der alkalischen Erden benutzt man das verschiedene Verhalten derselben gegen Ammoniumcarbonat: Strontium- und Calciumsulfat werden in Carbonate übergeführt, während Baryumsulfat nicht zersetzt wird (S. 82). Der Niederschlag wird mit einer concentrirten Auflösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak hinzufügt, übergossen und häufig umgerührt. Nach ungefähr 6stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung und Wasser ausgewaschen (siehe Baryum und Calcium S. 82) und dann mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Das in letzterer Säure unlösliche Baryumsulfat wird, nach vollständigem Auswaschen mit heissem Wasser, als solches bestimmt (S. 23).

Die Trennung von Strontium und Calcium beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Nitrate gegen absoluten Alkohol. Man verdampft die salpetersaure Auflösung im Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit absolutem Alkohol oder besser mit einem Gemisch aus gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether und rührt die Flüssigkeit mehrmals um. In Auflösung geht Calciumnitrat. Das Strontiumnitrat wird abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure in Strontiumsulfat übergeführt und als solches bestimmt.

Das Calcium wird nach dem Verjagen des Alkohols und Aethers als Calciumoxalat abgeschieden (S. 19).

Eine andere Methode der Trennung beider basirt auf der Unlöslichkeit des Strontiumsulfats in einer concentrirten Lösung von Ammoniumsulfat. Man löst den nach Verdampfen der Salpetersäure erhaltenen Rückstand in wenig Wasser und fügt eine Lösung von Ammoniumsulfat (1 : 4), welche etwa die 50fache Menge dieses Salzes enthält, als die Gesammtmenge von Strontium und Calcium beträgt, hinzu. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man von dem Niederschlage ab und wäscht mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumsulfat vollständig aus. Das Strontiumsulfat wird als solches gewogen. In der filtrirten Flüssigkeit fällt man nach vorherigem starkem Verdünnen mit Wasser und Hinzufügen von Ammoniak das Calcium als Oxalat (S. 19).

Trennung des Kaliums von Natrium [1]).

Die Trennung der beiden Alkalien beruht auf der Fällbarkeit des Kaliums als Kaliumplatinchlorid, während das Natriumplatinchlorid in Lösung bleibt. Zur Erzielung genauer Resultate müssen ganz bestimmte Concentrationsverhältnisse eingehalten werden.

0,3—0,5 g der vorher bei 100 ° C. getrockneten Chloride

[1]) Zur Analyse benutzt man ein Gemisch aus etwa 25% Chlornatrium und 75% Chlorkalium bestehend.

werden in einer Porzellanschale in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einer concentrirten, schwach salzsauren Auflösung von Platinchlorid[1]) versetzt und im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur soweit eingedampft, dass nach dem Erkalten des Rückstandes die Masse trocken erscheint. Den kalten Rückstand übergiesst man mit Alkohol von 95%, rührt um und giesst die klare Lösung durch ein bei 110° bis 115° C. getrocknetes und gewogenes Filter. Alsdann übergiesst man das rückständige Kaliumplatinchlorid nochmals mit Alkohol und wiederholt das Auswaschen durch Decantation so oft mit kleinen Mengen von Alkohol (circa 5 ccm), bis das Filtrat farblos erscheint. Man bringt nun den Niederschlag auf das Filter und trocknet bei 110—115° C. bis zum constanten Gewicht. Der Rückstand ist: K_2PtCl_6.

Das Trocknen eines Niederschlages auf einem Filter ist, wenn die Menge des Niederschlages etwas bedeutend ist, eine Operation, welche ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man kein getrocknetes und gewogenes Filter verwendet, sondern den Niederschlag in einen gewogenen Platin- oder Porzellantiegel bringt und bei 115° C. bis zum constanten Gewicht trocknet. Den Rest des Niederschlages, welcher sich vom Filter nicht entfernen lässt, löst man auf demselben in heissem Wasser, lässt die Flüssigkeit in eine gewogene kleine Platinschale ablaufen, verdampft im Wasserbade und trocknet den Rückstand ebenfalls bei 115° C.

Rechnet man das gefundene Kaliumplatinchlorid auf KCl zurück, so ergibt sich der Gehalt an Chlornatrium aus der Differenz der angewandten Chloralkalien.

---

[1]) Man muss so viel Platinchlorid hinzufügen, dass nicht allein das Kaliumplatinchlorid ausgeschieden, sondern auch alles Chlornatrium in Natriumplatinchlorid übergeführt wird, weil sonst dem Kaliumdoppelsalz stets Chlornatrium beigemengt ist, welches sich durch Auswaschen mit Alkohol nicht entfernen lässt.

Wendet man eine Platinchloridlösung an, welche in 100 ccm 10 g Platin enthält, so genügen bei Anwendung von 0,5 g der Mischung der Chloralkalien 10 ccm Platinchlorid.

Statt das Chlorkalium als Platindoppelverbindung abzuscheiden, kann man auch zur Bestimmung der beiden Chloride den Chlorgehalt einer abgewogenen Menge der Substanz bestimmen und hieraus den Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium berechnen. Diese indirecte Bestimmung von Kalium neben Natrium ist von allgemeiner Anwendbarkeit und ist es auch gleichgültig, in welchem Mengenverhältniss Chlorkalium und Chlornatrium vorhanden sind [1]. Richtige Resultate können indess nur dann erhalten werden, wenn die Chloralkalien absolut rein vorliegen.

Zur Bestimmung des Chlors wird entweder die wässerige Auflösung mit Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber gewogen (siehe Chlorbaryum S. 23) oder das Chlor titrimetrisch bestimmt. (Siehe Titrirmethoden, Capitel Fällungsanalysen.)

Bezeichnet S die Summe von Chlorkalium und Chlornatrium, C die gefundene Menge von Chlor, so ist

$$x\ (KCl) = 4{,}6413\ (S - 1{,}6502\ C)$$
$$y\ (NaCl) = S - x.$$

Gemisch von Chlorkalium, Chlornatrium und Magnesiumsulfat.

Die nachfolgende, von mir herrührende [2] Methode zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien basirt auf Fällbarkeit der ersteren als Magnesiumoxalat (S. 25). Es ist hierbei gleichgültig, ob Magnesium oder Alkalien als Chloride, Sulfate oder Nitrate vorhanden sind. Sulfate sind indess weniger geeignet, als die beiden anderen Salze.

Man löst circa 0,5 g des Gemisches in Wasser, verdünnt die Flüssigkeit auf etwa 25—30 ccm, versetzt zur Ueberführung des Magnesiums in Magnesium-Ammoniumoxalat, mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat [3],

[1] Bei der indirecten Analyse von schwefelsauren Alkalien ist dies nicht der Fall. (Siehe S. 89.)

[2] Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 373.

[3] Würde man eine stark concentrirte Lösung des Gemisches mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat ver-

erhitzt zum Kochen und fällt unter Zusatz von concentrirter Essigsäure. Zu der etwas erkalteten Flüssigkeit fügt man noch 1/3 Volumen Alkohol hinzu und lässt dann etwa 6 Stunden in der Wärme stehen. Das Magnesiumoxalat wird abfiltrirt, mit einem Gemisch aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser ausgewaschen und in Magnesiumoxyd übergeführt.

Zur Bestimmung der Alkalien werden dieselben am Besten in Sulfate umgewandelt. Man verdampft das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen des Rückstandes, befeuchtet mit verdünnter Schwefelsäure und glüht den Rückstand. Derselbe bildet ein Gemenge von Sulfaten mit Hydrosulfaten. Um letztere in Sulfate überzuführen (was durch Glühen derselben nur allmälig geschieht), bringt man in den schwach glühenden Tiegel wiederholt kleine Stückchen von reinem Ammoniumcarbonat und setzt das Glühen im bedeckten Tiegel fort. Nimmt das Gewicht des Tiegels nach erneutem Erhitzen mit Ammoniumcarbonat nicht mehr ab, so besteht der Rückstand ausschliesslich aus Sulfaten. Hat man das Gewicht derselben bestimmt, so löst man den Rückstand in wenig Wasser, fügt einige Tropfen verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu und fällt das Kalium auf Zusatz von Platinchlorid als Kaliumplatinchlorid (S. 86). Berechnet man aus der Menge von Kaliumdoppelsalz diejenige von Kaliumsulfat und zieht dieses von der Summe der gewogenen Sulfate ab, so ergibt sich die Menge des Natriumsulfats.

Zur Bestimmung von Kalium neben Natrium kann man in einzelnen Fällen, anstatt ersteres mit Platinchlorid zu fällen, auch die in den Sulfaten enthaltene Schwefelsäure (nach S. 21) bestimmen und hieraus die Menge von Kalium- und Natriumsulfat berechnen.

Bezeichnet x die gesuchte Menge Kalium- und y die ge-

---

setzen, so würde auf nachherigen Zusatz von Essigsäure mit dem Magnesiumoxalat eine Doppelverbindung von Magnesium-Kaliumoxalat gefällt werden, welche sich durch nachheriges Auswaschen nicht in gedachter Art zersetzt.

suchte Menge Natriumsulfat, S das Gewicht der beiden Sulfate und s die gefundene Menge von Schwefelsäure (auf SO_3 berechnet), so ist:

$$x + y = S$$
$$0,45928\ x + 0,5631\ y = s$$
$$0,45928\ x + 0,5631\ (S - x) = s$$
$$0,45928\ x + 0,5631\ S - 0,5631\ x = s$$
$$- 0,10328\ x = s - 0,5631\ S$$
$$0,10382\ x = 0,5631\ S - s$$
$$x = 5,4238\ (S - 1,7758\ s)$$
$$y = S - x.$$

Diese indirecte Bestimmungsmethode setzt indess voraus, dass das Natriumsulfat dem Kaliumsalz gegenüber in vorwiegender Menge vorhanden ist. Ist das Kaliumsulfat vorwiegend, oder kommt die Menge des letzteren der des Natriumsulfats ganz gleich, so sind die Resultate ungenau [1]).

Eine andere Trennungsmethode des Magnesiums von den Alkalien beruht auf der Fällbarkeit des ersteren als Magnesium-Ammoniumphosphat. Man versetzt die Auflösung des Gemisches mit Chlorammonium und Ammoniak und fügt reines Ammoniumphosphat in geringem Ueberschuss hinzu. Der entstandene Niederschlag wird genau nach S. 24 behandelt.

In dem erhaltenen, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirten Filtrat trennt man die Phosphorsäure von den Alkalien nach S. 38, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen des Rückstandes und führt die Alkalien in Sulfate über. (Siehe oben.)

Alaun.

Bestandtheile: Aluminium, Kalium (Ammonium), Schwefelsäure, Wasser.

Bestimmung von Aluminium und Kalium.

Es werden etwa 1,5 g des Salzes in einer Platin- oder Porzellanschale in Wasser unter Erwärmen gelöst, Chlorammo-

---

[1]) Kretschy, Zeitschrift für analyt. Chemie **15.** 56.

nium und dann Ammoniak hinzugefügt, so dass letzteres in geringem Ueberschusse vorhanden ist. Man erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade so lange, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, lässt den Niederschlag von Aluminiumhydroxyd absitzen, filtrirt und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser aus. Da das Aluminiumhydroxyd vermöge seiner gelatinösen Beschaffenheit sich nur sehr langsam auswaschen lässt, so ist es zweckmässig, sich entweder der Saugpumpe beim Filtriren zu bedienen oder den unvollkommen ausgewaschenen Niederschlag erst zu trocknen und dann das Auswaschen fortzusetzen. Der scharf getrocknete Niederschlag wird in einen Platintiegel gebracht und in dem gut verschlossenen Tiegel zuerst schwach und allmälig stärker erhitzt. Da bei Gegenwart von Schwefelsäure dem Niederschlage Aluminiumsulfat beigemengt ist[1], so muss das Erhitzen des Niederschlages schliesslich noch über der Gebläselampe fortgesetzt werden.

Die vom Aluminiumhydroxyd-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Kaliums als Sulfat in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne gebracht, die Ammoniumsalze durch schwaches Erhitzen verjagt, die Lösung des Rückstandes im Platintiegel eingedampft und der Rückstand geglüht. Zur Ueberführung des beigemengten Kaliumhydrosulfats in Sulfat verfährt man, wie im vorigen Beispiel angegeben wurde.

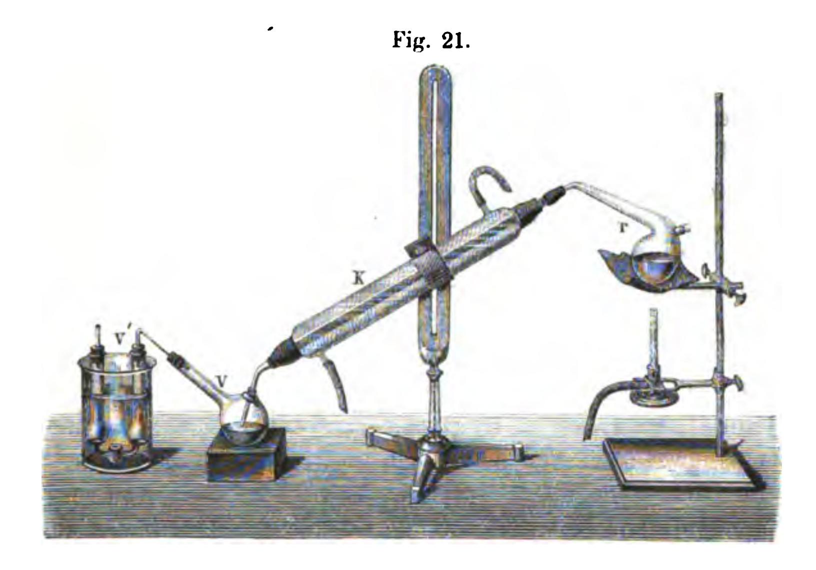
Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht durch Zersetzung des Ammoniumsulfats durch Kalium- oder Natriumhydroxyd und man bedient sich hierzu zweckmässig des Fig. 21 abgebildeten Apparates. Die tubulirte Retorte *r* enthält eine concentrirte Auflösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd, die beiden Vorlagen *v* und *v'* sind theilweise mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angefüllt. Das übergehende Ammoniak passirt den Kühler *K*. Da Korksubstanz und Kautschuk leicht etwas

---

[1]) Aus diesem Grunde kann die Bestimmung der Schwefelsäure nicht in der vom Aluminium-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit geschehen.

Ammoniak aufnehmen, so muss man Sorge tragen, dass letzteres nicht mit diesen Substanzen in Berührung kommt. Ist der Apparat zusammengestellt, so bringt man die in einem kleinen Glasröhrchen befindliche abgewogene Substanz mit dem Röhrchen durch den seitlichen Tubulus in die Retorte und destillirt etwa $^1/_3$ des Inhaltes der Retorte über. Die in den Vorlagen befindliche Flüssigkeit wird zur Bestimmung des gebildeten Chlorammoniums als Ammoniumplatinchlorid, in einer Porzellanschale im Wasserbade auf Zusatz von Platinchlorid

Fig. 21.



eingedampft. Man verfährt wie zur Bestimmung des Kaliums. (Siehe S. 21.)

Ist die Menge des Ammoniumplatinchlorids gering, so kann man dasselbe durch vorsichtiges Glühen im Porzellantiegel in metallisches Platin überführen und hieraus den Gehalt an Ammonium berechnen.

Die Bestimmung des entstandenen Chlorammoniums durch Verdampfen der in den Vorlagen enthaltenen Flüssigkeit liefert kein genaues Resultat, da beim Eindampfen und Trocknen stets Ammoniak, bezw. Chlorammonium (in Folge Dissociation des letzteren) verflüchtigt wird.

Der Gehalt an Ammonium im Alaun lässt sich endlich noch auf die Art ermitteln, dass man dasselbe in einer abgemessenen, überschüssigen Menge einer Säure von bekannter Stärke auffängt und den nicht neutralisirten Theil der Säure mit einer titrirten Alkalilösung zurücktitrirt. (Siehe Titrirmethoden: Acidimetrie.)

Enthält der Alaun Eisen, so wird dasselbe zweckmässig in einer grösseren Menge des Salzes mit Kalilauge gefällt und das Eisen in dem Niederschlage maassanalytisch bestimmt. (Siehe Titrirmethoden: Kaliumpermanganat gegen Eisenoxydulsalze.) Das gefundene Eisen, auf Oxyd (Fe_2O_3) berechnet, muss von dem Gewicht der Thonerde in Abzug gebracht werden.

Die Schwefelsäure wird in einer besonderen Menge, wie gewöhnlich, als Baryumsulfat bestimmt. (S. 21.)

Die Bestimmung des Wassers im Alaun kann nicht aus dem Gewichtsverlust der geglühten Substanz geschehen, indem neben Wasser auch Schwefelsäure und bei Gegenwart von Ammoniak dieses ebenfalls verflüchtigt wird. Ist der Alaun frei von Ammoniak, so kann die Wasserbestimmung nach der beim Dolomit (S. 46) angegebenen Methode ausgeführt werden. Diese Methode ist bei Anwesenheit von Ammoniak nicht anwendbar, weil letzteres beim Glühen mit Bleicarbonat ausgetrieben und ebenfalls von Chlorcalcium aufgenommen wird. In diesem Falle verbindet man die mit Bleicarbonat und Alaun beschickte Röhre mit zwei U-förmigen Röhren, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen enthalten. Durch die Gewichtszunahme der vorher gewogenen Röhrchen constatirt man die Menge von Wasser plus Ammoniak, von welcher die direct gefundene Menge des letzteren abzuziehen ist.

Zinnstein.

Bestandtheile: Zinnoxyd mit geringen Mengen von Eisenoxyd.

Die Methode der Analyse ergibt sich leicht aus dem Vorhergehenden. Das das Mineral von Säuren nicht angegriffen

wird, so schmilzt man eine gewogene Menge der bei 100° C. getrockneten Substanz im Porzellantiegel mit dem 8fachen Gewicht von entwässertem Natriumhyposulfit oder eines Gemenges von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel und laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Das Zinn befindet sich als Natriumzinnsulfid in Lösung, welches, wie früher angegeben, gefällt und bestimmt wird. (S. 70.)

Gewöhnlich bleibt nach dem Auslaugen mit Wasser ein geringer schwarzer Rückstand von Schwefeleisen zurück. Dieses wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung wird das Eisen als Hydroxyd auf Zusatz von Ammoniak ausgeschieden. (S. 22.)

Zinnstein lässt sich nach Hampe in Lösung bringen, wenn man denselben in der Hitze im Wasserstoffstrome reducirt und den Rückstand in Salzsäure löst. Enthält das Mineral unlösliche Silicate, so bleiben dieselben als in Salzsäure unlöslich zurück.

Nach meinen Erfahrungen verflüchtigt sich hierbei etwas Zinn [1]).

Spatheisenstein [2]).

Bestandtheile: Eisenoxydulcarbonat neben Manganoxydul-, Calcium- und Magnesiumcarbonat.

Bei der Analyse von Eisenerzen handelt es sich gewöhnlich nur um Bestimmung von Eisen und Mangan, seltener um

---

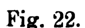
[1]) Bongarts u. Classen, Atomgewichtsbestimmung des Zinns. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **21.** 2900.

[2]) Bei der Analyse von Erzen, Hüttenproducten etc. ist es nothwendig, vorher eine gute Durchschnittsprobe herzustellen. Die Erze etc. werden in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerstossen und die Probe gleichförmig ausgebreitet. Man durchkreuzt nun die Masse mit einem Spatel oder Löffel, wodurch eine kleinere Probe erhalten wird, welche in dem Eisenmörser zu feinem Pulver zerrieben wird. Mit dieser Probe verfährt man wie vorhin und pulvert die zur Analyse zu verwendende Probe im Achatmörser, bis man mit dem Pistill keine harten Stückchen mehr wahrnehmen kann.

Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kupfer[1]). Calcium und Magnesium kommen nur dann in Betracht, wenn deren Menge nicht zu gering ist.

Bestimmung des Eisens.

Die Bestimmung desselben geschieht am raschesten und genauesten auf maassanalytischem Wege, in einer besonderen Menge abgewogener Substanz. Da reiner Spatheisenstein das Eisen ausschliesslich als Oxydul enthält, so kann, wenn bei der Lösung die Luft abgehalten wird, dessen Menge ohne Weiteres mit Kaliumpermanganat titrirt werden. Man löst in einem Kölbchen von etwa 100—150 ccm Inhalt 0,2—0,5 g des getrockneten Minerals in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure[2]). Um eine Oxydation des Eisenoxydulsalzes während der Auflösung zu verhüten, befestigt man auf dem Halse des Kölbchens ein Kautschukventil (Fig. 22), welches den Dämpfen den Austritt gestattet, aber keine Luft eintreten lässt. Zweckmässiger dürfte der in Fig. 24 abgebildete Apparat sein. Nachdem man Substanz und Schwefelsäure eingefüllt hat, bringt man etwas Natriumhydrocarbonat ($NaHCO_3$) in das Gefäss und verbindet mit dem zweiten Erlenmayer'schen Kolben oder Becherglas, welches eine Lösung von Natriumhydrocarbonat enthält. Man unterstützt die Auflösung durch Erwärmen und entfernt nach


Fig. 22.



[1]) Spatheisenstein ist gewöhnlich frei von diesen Bestandtheilen; über die Bestimmung derselben siehe: Rotheisenstein.

[2]) Chlorwasserstoffsäure wirkt, besonders in der Wärme, direct zersetzend auf Kaliumpermanganat ein. ($KMnO_4 + 8\,HCl = KCl + MnCl_2 + 5\,Cl + 4\,H_2O$.) Der Einfluss der Salzsäure lässt sich indess vollständig compensiren, wenn man eine genügende Menge von Manganchlorür oder, was vorzuziehen ist, Mangansulfat zu der zu titrirenden Flüssigkeit hinzufügt. Man verwendet eine Lösung, welche 200 g Sulfat im Liter enthält; 20 ccm dieser Lösung sind selbst dann ausreichend, wenn Chlorwasserstoffsäure in grossem Ueberschuss vorhanden ist. (Zimmermann.)

erfolgter Lösung die Flamme; beim Abkühlen tritt die Flüssigkeit aus dem Gefäss B in A über. Oder man leitet während des Lösens einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, welche eine Oxydation des Eisenoxydulsalzes verhindert. Ist die Lösung vollendet, so verdünnt man mit Wasser (am Besten mit ausgekochtem Wasser) und titrirt mit Chamäleon. (Siehe Titrirmethoden: Kaliumpermanganat gegen Eisenoxydulsalze.)

Enthält das Mineral neben Eisenoxydul auch Oxyd, so muss letzteres vor der Titrirung in Oxydul übergeführt werden. Zu diesem Zwecke bringt man in die heisse Lösung kleine Stückchen Zink, welche sich unter Entwickelung von Wasserstoff auflösen. In dem Maasse, als das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird, verschwindet auch allmälig die gelbe Farbe der Eisenoxydlösung und diese wird schliesslich farblos. Die Reduction kann durch fortdauerndes, schwaches Erwärmen der Flüssigkeit befördert werden. Wird die Gasentwickelung schwächer, so fügt man verdünnte Schwefelsäure hinzu.

Sobald die Flüssigkeit vollständig entfernt ist und alles Zink in Auflösung sich befindet, lässt man direct, ohne erkalten zu lassen, Chamäleon bis zur bekannten Reaction hinzufliessen.

Bringt man mit dem Zink gleichzeitig ein Stück Platinblech oder Draht in die Flüssigkeit, so geht die Reduction rascher als mit reinem Zink vor sich.

Das Chamäleon kann auch zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Oxyd angewendet werden. Löst man nämlich eine abgewogene Menge der Substanz bei Luftabschluss (siehe oben), so kann diese Flüssigkeit direct zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes benutzt werden.

Eine zweite Menge des gelösten Minerals wird mit Zink reducirt und dann der Gesammteisengehalt mit Chamäleon bestimmt. Aus den zu beiden Versuchen gebrauchten Mengen Chamäleon lässt sich der Gehalt an Eisenoxydul und Oxyd leicht berechnen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Eisenoxyduls, welche auch die Anwendung chlorwasserstoffsaurer Lösungen

gestattet, beruht auf der Oxydation des Eisenoxyduls durch Chromsäure.

Chromate zersetzen sich mit Eisenoxydulsalzen derart, dass sich Eisenoxydsalz bildet und die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird.

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

Als Normallösung bedient man sich einer Flüssigkeit, die 4,913 g trockenes Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser gelöst enthält.

Man wägt zur Titerstellung eine beliebige Menge Eisen oder Eisenoxydul-Ammoniumsulfat ab, löst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fügt von der Kaliumbichromatlösung so lange hinzu, bis alles Eisenoxydul in Oxyd umgewandelt ist. Als Indicator bedient man sich des Kaliumeisencyanids. Man bringt, um die Endreaction zu ermitteln, einen Tropfen frisch bereiteter Kaliumeisencyanidlösung auf eine Porzellanplatte und fügt ein Tröpfchen der zu prüfenden Flüssigkeit hinzu. So lange ein blauer Niederschlag oder eine bläuliche Färbung entsteht, ist noch Eisenoxydulsalz vorhanden. Man lässt also so lange von der Chromatlösung hinzufliessen, bis diese Färbung nicht mehr auftritt.

Maassanalytische Bestimmung des Mangans[1].

Methode von Volhard[2].

Von allen Methoden, welche zur titrimetrischen Bestimmung des Mangans bei Gegenwart von Eisen vorgeschlagen wurden, ist die Volhard'sche unstreitig die einfachste und genaueste. Dieselbe beruht auf Ueberführung von Manganoxydul, bei Gegenwart eines stark basischen Metalloxyds in Manganhyperoxyd mittelst Kaliumpermanganat.

$$3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2.$$

---

[1] Die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans siehe weiter unten.

[2] Ann. Chem. Pharm. **198.** 318.

Der durch Chamäleon bei Gegenwart eines Metallsalzes (Volhard wendet als solches Zinksulfat an) entstehende Niederschlag enthält Manganhyperoxyd in Verbindung mit dem Oxyd des angewandten Metallsalzes. Aus schwefelsaurer Lösung fällt das Hyperoxyd bei Gegenwart von Zinkoxyd als rothbrauner, aus chlorwasserstoffsaurer Lösung als fuchsrother, voluminöser Niederschlag aus.

Zur Bestimmung des Mangans in Flüssigkeiten, welche nur geringe Mengen von Eisen enthalten, versetzt man die Lösung des Mangansalzes, welche in 100 ccm nicht mehr als 0,25 g Mangan enthalten darf, mit 25—30 g Zinkvitriol, säuert, sofern die Lösung neutral ist, mit wenigen Tropfen reiner Salpetersäure an, oder neutralisirt eine saure Lösung zunächst mit Natriumcarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, säuert mit Salpetersäure schwach an und erhitzt zum Kochen. Man lässt nun die Lösung von Kaliumpermanganat unter heftigem Umschwenken hinzufliessen, bis die Farbe des Chamäleons beim Umschütteln nicht mehr verschwindet.

Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Eisen, also in Eisenerzen überhaupt, muss das Eisen zuerst entfernt werden. Hierzu benutzt Volhard das käufliche Zinkweiss, welches vorher im hessischen Tiegel geglüht und nach dem Erkalten mit Wasser angerührt, bezw. geschlämmt wird. Das hierdurch von den schweren Zinkkörnern getrennte Zinkoxyd wird mit Wasser in einer Flasche aufbewahrt.

Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydsalzes Zinkoxyd im Ueberschuss, so fällt das Eisen quantitativ als Hydroxyd in Verbindung mit Zinkoxyd aus. Zur Ausführung der Trennung löst man etwa 3—4 g Spatheisenstein in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, oxydirt die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder kleinen Mengen von Kaliumchlorat und verdampft im Wasserbade fast zur Trockne. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, spült die Lösung in einen $^1/_2$-Literkolben, neutralisirt die grösste Menge der freien Säure mit Natriumcarbonat oder Natronlauge und fügt dann in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd hinzu, bis alles Eisen ausgeschieden ist. Die Ausfällung

des Eisens ist beendet, wenn die dunkle Lösung des basischen Eisenoxydsalzes plötzlich gerinnt und die über dem ausgeschiedenen Niederschlage stehende Flüssigkeit milchig erscheint. Man füllt nun den Kolben bis zur Marke mit Wasser an, lässt den Niederschlag absitzen, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter ab und titrirt einen aliquoten Theil des mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerten Filtrats (100—200 ccm) mit Kaliumpermanganat, wie oben angegeben [1]).

Nach den Angaben von Volhard behält die mit Kaliumpermanganat bis zur Endreaction titrirte Flüssigkeit die rothe Farbe noch bei mehrtägigem Stehen oder bei anhaltendem Schütteln und Digeriren im Wasserbade. In Widerspruch hiermit hat Meineke durch eine Anzahl von Versuchen constatirt, dass die Rothfärbung des Permanganats bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit bald verschwindet und dass beim Erwärmen derselben Entfärbung unter Sauerstoff-Entwickelung eintritt, so dass man unter Umständen bis nahezu 30 % der ursprünglich bis zum Eintreten der Endreaction verwandten Menge Permanganat mehr hinzufügen kann, bis die Endreaction bestehen bleibt [2]).

Ebenso hat Meineke constatirt, dass beim Digeriren des Manganniederschlages im Wasserbade mit verdünnten Säuren Lösung desselben, unter Sauerstoffabgabe, eintritt.

Meineke hat demgemäss die Volhard'sche Methode wie folgt modificirt.

Man löst, je nach dem Mangangehalte, ein oder mehrere Gramme des Erzes in Chlorwasserstoffsäure, oxydirt, falls das Eisen als Oxydul vorhanden ist, mit Kaliumchlorat, verdampft den Ueberschuss an Säure im Wasserbade und neutralisirt die Lösung wie oben angegeben. In der Zwischenzeit löst man

---

[1]) Lässt man den Eisenniederschlag vollständig absitzen, so kann man auch, ohne zu filtriren, einen Theil der milchig getrübten Flüssigkeit mit Hülfe der Pipette abheben.

[2]) Diese Beobachtungen sind im hiesigen Laboratorium nicht gemacht worden. Ich kann nur constatiren, dass die durch Permanganat hervorgerufene Rothfärbung mehrere Stunden bestehen bleibt, so dass die Endreaction mit grosser Sicherheit ermittelt werden kann.

in einem ½-Literkolben 25—30 g Zinksulfat in kaltem Wasser auf und fügt zu der Lösung eine abgemessene Menge von Kaliumpermanganat, welche mehr als ausreichend ist, das zu bestimmende Manganoxydul in MnO_2 überzuführen. Zu dieser Flüssigkeit gibt man nun unter heftigem Umschwenken die mit Zinkoxyd neutralisirte Flüssigkeit, welche den Eisenniederschlag suspendirt enthält, füllt den Kolben bis zur Marke an, mischt den Inhalt desselben und filtrirt durch Asbest. In einem aliquoten Theil des Filtrats wird der Ueberschuss an Kaliumpermanganat mittelst einer Antimonchlorürlösung bestimmt. Zu diesem Zwecke fügt man zu einer abgemessenen Menge (25 ccm) von Antimonchlorür 35 ccm Chlorwasserstoffsäure und hierzu den abgemessenen Theil des Kaliumpermanganat im Ueberschuss enthaltenden Filtrats. Da mehr Antimonchlorür verwandt wurde, als zur Reduction des Permanganats nothwendig war, so enthält die Lösung jetzt noch unzersetztes Antimonchlorür, welches mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt zurückbestimmt wird.

Zur Ausführung der Mangantitrirung bedarf man demnach ausser der Kaliumpermanganatlösung eine solche von Antimonchlorür.

Darstellung der Permanganatlösung (nach Volhard).

Löst man genau 3,833 g reines, trocknes Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser auf, so entspricht ein Cubikcentimeter der Lösung genau 2 Milligrammen Mangan. Da das destillirte Wasser indess in der Regel Substanzen enthält, welche Permanganat reduciren, und infolge dessen der Gehalt der Lösung etwas abnimmt, so ist es zu empfehlen, eine etwas grössere Menge des betreffenden Salzes, etwa 3,85 g in 1 Liter Wasser zu lösen und den Gehalt der Lösung nach etwa 8tägigem Stehen in einer verschlossenen Flasche zu bestimmen. Als Permanganatlösung lässt sich natürlich auch jede beliebige, zu anderen Zwecken, z. B. zur Bestimmung von Eisen dienende Lösung benutzen. Ist der Titer einer solchen Lösung auf

metallisches Eisen gestellt, so erhält man den Mangantiter derselben durch Multiplication des Eisentiters mit 0,29420[1]).

Zur Titerstellung einer Permanganatlösung überhaupt zieht Volhard den jodometrischen Weg (siehe Titrirmethoden: Jodlösung gegen Natriumthiosulfat [Natriumhyposulfit]) vor und wendet als Natriumthiosulfatlösung eine solche mit 30,061 g reinem kryst. Thiosulfat im Liter an. 1 ccm dieser Lösung ist aequivalent 2 Milligrammen Mangan.

Zur Darstellung der Jodlösung löst man 1,5394 g trockenes, krystallisirtes Jod in Jodkalium und verdünnt zu 1 Liter. 10 ccm dieser Lösung werden durch 1 ccm der Natriumhyposulfitlösung reducirt.

Zur Ausführung der Titerstellung des Kaliumpermanganats bringt man zunächst circa 10 ccm Jodkaliumlösung (5—6 g festes KJ in 100 ccm Wasser enthaltend) in ein Becherglas, verdünnt mit 150—200 ccm Wasser und fügt ungefähr 5 ccm reine Chlorwasserstoffsäure hinzu. Man lässt nun unter Umrühren der Flüssigkeit tropfenweise eine abgemessene Menge, circa 20 ccm der zu verwendenden Kaliumpermanganatlösung zu der Jodkaliumlösung hinzufliessen und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit der Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Gehalt, indem man einen Ueberschuss von Thiosulfat hinzufügt und letzteren mit der Jodlösung zurückbestimmt. Zieht man von den verbrauchten Cubikcentimetern Hyposulfitlösung $^1/_{10}$ der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung ab und dividirt durch die angewandten Cubikcentimeter Kaliumpermanganat, so erhält man den Factor der Permanganatlösung.

Die Titerstellung der Chamäleonlösung gestaltet sich bei gleicher Genauigkeit um vieles einfacher, wenn man sich hierzu des metallischen Eisens oder der reinen Oxalsäure bedient[2]). Für die Titerstellung auf Eisen wurde die Umrechnung auf

---

[1])
$$10\,FeO + Mn_2O_7 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$$
$$1{,}77205\left(\frac{3}{10}\cdot\frac{54{,}8}{55{,}88}\right) = 0{,}5213\ Mn.$$
$$0{,}5213\ Mn = 1{,}77205\ Fe$$
Hieraus Factor für Mangan aus Eisen = 0,29420.

[2]) Siehe Titrirmethoden: Kaliumpermanganat gegen Eisenoxydulsalze.

Mangan bereits oben angegeben. Wendet man Oxalsäure an, so ist zu erwägen, dass 62,85 g derselben 31,534 g Kaliumpermanganat und 0,5213 g Mangan entsprechen [1]).

Darstellung der Antimonchlorürlösung (nach Meineke).

Man kann eine Antimonchlorürlösung von beliebigem, unbekanntem Gehalt anwenden, da man nur den Wirkungswerth zwischen der Chamäleon- und Antimonchlorürlösung festzustellen braucht. Eine Flüssigkeit, welche durch Auflösen von circa 15 g Antimonoxyd in 300 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,19 und Verdünnen zu 1 Liter erhalten wird, ist zweckentsprechend.

Um das Verhältniss zwischen Permanganat und Antimonchlorür zu ermitteln, versetzt man 25 ccm der letzteren Lösung mit 35 ccm Salzsäure und 250 ccm Wasser und lässt Chamäleon bis zum Eintreten der bekannten Endreaction hinzufliessen. Es ist zu beachten, dass nach eingetretener Endreaction die Färbung des Permanganats nach kurzer Zeit wiederum verschwindet.

Gewichtsanalytische Bestimmung von Mangan, Calcium und Magnesium.

Die Bestimmung dieser Substanzen setzt vorherige Abscheidung des Eisens, welches als Oxyd in Lösung sein muss, voraus. Zur Trennung des Eisens von Mangan, Calcium und Magnesium können folgende drei Methoden mit gleichem Erfolge angewendet werden.

Abscheidung des Eisens als basisches Carbonat. Eine abgewogene Menge der getrockneten Probe (1,5—2 g) wird in Chlorwasserstoffsäure, auf Zusatz von Wasserstoff-

[1]) $5\,[C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O] + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 18\,H_2O$.
3 Mn = 164,4 : 628,5 Oxalsäure. Hieraus Factor für Mangan aus Oxalsäure = 0,26157.

superoxyd oder Salpetersäure, unter Erwärmen in einem grossen Becherglase gelöst. Zu der vollständig erkalteten, stark verdünnten Flüssigkeit[1]) setzt man zuerst einen Ueberschuss von Chlorammonium, neutralisirt dann den grössten Theil der freien Säure mit Ammoniak, zuletzt mit einer stark verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat. Der durch letzteres Reagens entstehende Niederschlag verschwindet beim Umrühren der Flüssigkeit zuerst rasch und nach und nach langsamer, dann fügt man tropfenweise so viel Ammoniumcarbonat hinzu, bis die klare Flüssigkeit nach einigem Stehen etwas trübe wird. Hat man zuviel Ammoniumcarbonat zugesetzt, ist also ein bleibender Niederschlag entstanden, so fügt man tropfenweise verdünnte Essigsäure hinzu und lässt diese geraume Zeit einwirken, so dass der Niederschlag durch die geringstmögliche Menge Essigsäure in Auflösung geht.

Man erhitzt jetzt zum Sieden und setzt dieses bis zum vollständigen Entweichen der Kohlensäure fort. Der ausgeschiedene Niederschlag von basischem Eisenoxydsalz setzt sich rasch ab und kann leicht durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Zuletzt fügt man dem Waschwasser einige Tropfen Ammoniak hinzu.

War die Flüssigkeit nicht genau neutralisirt, oder hat man zur Auflösung des durch Ammoniumcarbonat entstandenen Niederschlages zu viel Essigsäure angewandt, so kann leicht ein Theil Eisenoxyd in Auflösung bleiben, was sich durch eine gelbliche Färbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit zu erkennen gibt. In diesem Falle fügt man tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu[2]), rührt um und lässt den Niederschlag absitzen.

Abscheidung des Eisens als basisches Acetat. Man neutralisirt die stark verdünnte Eisenoxydlösung genau mit Natriumcarbonat, fügt Natriumacetat (ungefähr die gleiche

[1]) Die Trennung von Mangan gelingt nur dann vollständig, wenn im Liter höchstens 3,4 g Eisenoxyd gelöst enthalten sind.

[2]) Ein Ueberschuss an Ammoniak ist zu vermeiden, da sich sonst bei einigem Stehen Manganhydroxyd ausscheiden kann.

Menge der abgewogenen Substanz) hinzu und kocht. Im Uebrigen verfährt man wie vorhin.

Abscheidung des Eisens als basisches Sulfat[1]. Die Eisenoxydlösung wird wiederum genau mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann eine, dem vorhandenen Eisen gleiche oder die anderthalbfache Menge krystallisirtes Natriumsulfat hinzugefügt. Der Niederschlag scheidet sich bei einigem Stehen der Flüssigkeit in der Kälte vollständig aus. Derselbe wird abfiltrirt und mit warmem Wasser ausgewaschen.

Zur Abscheidung des Mangans als Sulfür wird die von dem Eisenoxydniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, durch Eindampfen bis auf etwa 250 ccm, concentrirt und dann das Mangan als Schwefelmangan abgeschieden.

Um hierbei eine Ausscheidung von Calciumcarbonat (durch die Kohlensäure der Luft) zu verhüten, muss die Fällung in einem verschliessbaren Kolben vorgenommen werden. Man füllt nach der Fällung den Kolben mit ausgekochtem Wasser an, verschliesst und lässt das Schwefelmangan 12 Stunden absitzen.

Da länger bereitetes Schwefelammonium reichliche Mengen von Ammoniumthiosulfat (unterschwefligsaures Ammonium) enthalten und letzteres die Ausfällung von Calciumthiosulfat bewirken kann, so ist dieser Umstand zu berücksichtigen.

Das Filtrat vom Schwefelmangan wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint, und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak fällt man das Calcium als Oxalat (S. 19) und in dem Filtrate Magnesium als Magnesium-Ammoniumphosphat (S. 25).

Bewirkt man die Trennung des Eisens von Mangan mit Natriumacetat, so kann man das Mangan auch mit Wasserstoffsuperoxyd abscheiden. Zu dem heissen Filtrat fügt man 5—10 ccm dieser Substanz, übersättigt mit Ammoniak und rührt um. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und durch Glühen in Mn_3O_4 bezw. $MnSO_4$ übergeführt.

---

[1] Kessler, Zeitschr. für analyt. Chemie 18. 1 u. ff.

Anstatt mit Wasserstoffsuperoxyd lässt sich die Oxydation des Mangans auch durch Brom bewerkstelligen. Am zweckmässigsten ist es, mit Bromdampf gesättigte Luft in die, freie Essigsäure enthaltende Flüssigkeit einzuleiten. Den Manganniederschlag behandelt man wie oben.

Die Bestimmung der Kohlensäure im Spatheisenstein wird nach der S. 42 angegebenen Methode ausgeführt.

Rotheisenstein.

Das reine Mineral besteht aus Eisenoxyd, Wasser und in Säuren unlöslicher Gangart, gewöhnlich aber sind in demselben ausserdem bestimmbare Mengen von Manganoxyd, Kupferoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Titansäure enthalten.

Enthält der Rotheisenstein nur die erstgenannten Bestandtheile, so löst man zur Bestimmung des Eisenoxyds 0,2—0,3 g der fein gepulverten und bei 100 ° C. getrockneten Substanz in rauchender Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisenoxyd nach vorheriger Reduction zu Oxydul genau wie beim Spatheisenstein angegeben (S. 94)[1]).

Eine andere maassanalytische Bestimmungsmethode des Eisens, welche nur unter der Voraussetzung angewendet werden kann, dass das Eisen als Oxyd in Lösung vorhanden ist, gründet sich auf die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul, durch eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt. (Siehe Titrirmethoden: Kaliumpermanganat gegen Eisenoxydulsalze.)

Um Verflüchtigung von Eisenchlorid zu verhüten, bewirkt man die Lösung des Minerals in einem geräumigen Kolben.

Hempel macht darauf aufmerksam, dass beim Digeriren mit Salzsäure nicht immer vollständige Zersetzung der Eisen-

---

[1]) Bei Gegenwart von Titansäure entsteht bei der Reduction der Eisenlösung mit Zink eine blauviolette Flüssigkeit, in Folge Reduction der Titansäure. In solchem Falle ist die maassanalytische Bestimmung des Eisens (mit Chamäleon oder Zinnchlorür) nur nach vorheriger Abscheidung der Titansäure anwendbar, da sonst die Resultate für Eisen zu hoch ausfallen. (Siehe hierüber bei der Bestimmung der Titansäure.)

erze erzielt wird, vielmehr eine mehr oder weniger eisenhaltige Gangart zurückbleibt, welche, um das Eisen in derselben zu bestimmen, mit kohlensaurem Natrium aufgeschlossen werden muss. Um letzteres zu umgehen und auch um bei Gemengen von Oxydul und Oxyd das erstere zu oxydiren und den Gesammtgehalt an Eisen mit Zinnchlorür zu titriren, mengt Hempel circa 0,3 g des feingepulverten Erzes mit 0,4 g Natriumcarbonat in einer Achatreibschale und mischt noch etwa 2 g gefälltes Calciumcarbonat hinzu. Das Gemenge wird eine halbe Stunde lang in einem Platintiegel unter Zutritt der Luft geglüht, nach dem Erkalten in concentrirter Salzsäure gelöst und titrirt. Bei Anwesenheit von Mangan bildet sich beim Aufschliessen des Erzes Natriummanganat, welches sich durch grüne Färbung der Schmelze zu erkennen gibt. Um letzteres in Manganchlorid überzuführen, muss man die salzsaure Lösung längere Zeit in einem geräumigen Glaskolben kochen, bis alles Chlor entfernt ist.

Bestimmung von Gangart, Thonerde, Mangan und Kupfer.

Man löst eine Probe des Minerals in Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss an Säure durch Eindampfen, verdünnt mit Wasser, filtrirt die Gangart ab und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas. Das ausgeschiedene Schwefelkupfer wird nach S. 50 bestimmt.

In der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man den Schwefelwasserstoff durch Kochen, oxydirt mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure und trennt Eisen von Mangan etc. nach einer der bei Spatheisenstein angegebenen Methoden.

Der Eisenniederschlag enthält sämmtliche Thonerde und Phosphorsäure. Zur Bestimmung der Thonerde löst man den Niederschlag in einer Porzellanschale in Chlorwasserstoffsäure und übersättigt die kochende Lösung mit reiner Kali- oder Natronlauge. Durch Kochen der Flüssigkeit geht sämmtliche Thonerde in Auflösung unter Zurücklassung von Eisenhydroxyd

und Phosphorsäure. Um in der filtrirten Flüssigkeit die Thonerde zu fällen, säuert man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt mit Ammoniak. (S. 89.)

Die Bestimmung von Mangan, Calcium und Magnesium in der von dem Eisenoxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird nach der bei Spatheisenstein angegebenen Methode ausgeführt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure löst man etwa 5 g des Rotheisensteins in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Gangart ab, dampft die Flüssigkeit zur Trockne, befeuchtet mit Salpetersäure und übersättigt mit Ammoniak. Den durch Ammoniak hervorgebrachten Niederschlag bringt man durch Hinzufügen von Salpetersäure und Erwärmen der Flüssigkeit in Auflösung und fällt die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (S. 37).

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann auch nach der von mir vorgeschlagenen Methode [1]) ausgeführt werden, welche den Vorzug besitzt, dass die Fällung mit Ammoniummolybdat umgangen wird. Die abgewogene Substanz wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit zur Entfernung der freien Säure im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Den trockenen Rückstand oxydirt man mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser und übergiesst mit ungefähr der 6fachen Menge der Oxyde an Kaliumoxalat (1 : 3), digerirt kurze Zeit im Wasserbade und bringt den Rest des nicht in Lösung gegangenen Eisenoxyds durch Digeriren mit Essigsäure in Lösung. Man concentrirt nun durch Eindampfen, bis die Oberfläche der Flüssigkeit von einer Krystallhaut bedeckt wird, und lässt dann vollständig erkalten. Hierdurch wird der grösste Theil des Eisens als Eisen-Kaliumoxalat in Krystallen ausgeschieden; zur Fällung des noch in Lösung befindlichen Eisendoppelsalzes säuert man nochmals stark mit Essigsäure an und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit Alkohol von 95 % hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der durch Alkohol hervorgebrachte voluminöse Niederschlag wird bei einigem Stehen in der Wärme

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 391.

schön krystallinisch und setzt sich sehr gut ab. Nach etwa 6stündigem Stehen wird die Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag durch Decantation mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat, zur Entfernung von Essigsäure und Alkohol, eingedampft. Nimmt man das Eindampfen in Schalen vor, so kann sehr leicht ein Verlust durch Auskrystallisiren der Salze über den Rand der Schale eintreten; es empfiehlt sich daher, die Flüssigkeit im Becherglase zu verdunsten, entweder im Wasserbade oder in einem gut regulirten Sandbade. Das beinahe zur Trockne verdampfte Filtrat wird mit Wasser verdünnt, ein hierbei bleibender Rückstand abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat nach vorherigem Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak [1]) mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure schmilzt man eine abgewogene Probe des Minerals mit dem gleichen Gewicht von Kalium-Natriumcarbonat, extrahirt die Schmelze mit Wasser, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser, welchem man etwas Natriumcarbonat zufügt, vollständig aus. Das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft, der Rückstand längere Zeit im Wasserbade (bis zur staubigen Trockne) erhitzt, dann mit verdünnter Salzsäure übergossen und erwärmt, mit Wasser verdünnt, die zurückbleibende Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt (S. 22).

Den Gehalt an Schwefelsäure in der chlorwasserstoffsauren oder salpetersauren Lösung des Erzes zu bestimmen, liefert wenig genaue Resultate, indem einerseits das Baryumsulfat stets eisenhaltig und andererseits der Niederschlag in Eisenchlorid mehr oder weniger löslich ist.

Zur Bestimmung der Titansäure löst man in Chlorwasserstoffsäure und verdampft (zur Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure) zur Trockne. (Siehe oben: Bestimmung

---

[1]) Nach Zusatz von Ammoniak wird in der Regel, durch vorhandene organische Substanzen, eine mehr oder weniger braun gefärbte Flüssigkeit erhalten, zuweilen auch ein braunroth gefärbter, aus organischen Substanzen bestehender Niederschlag abgeschieden.

der Schwefelsäure.) Den Rückstand digerirt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt Gangart und Kieselsäure ab und wäscht mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus. Das Filtrat enthält nun sämmtliche Titansäure. Zur Abscheidung derselben versetzt man mit Ammoniak im geringen Ueberschuss, filtrirt den aus Eisenhydroxyd, Titansäure etc. bestehenden Niederschlag ab, wäscht aus, mengt den getrockneten und gepulverten Niederschlag mit dem mehrfachen Gewichte an Kaliumhydrosulfat und schmilzt längere Zeit im Platintiegel. Die erkaltete Schmelze löst man in kaltem Wasser und reducirt das Eisenoxyd entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas oder mit schwefeliger Säure. Ist die Flüssigkeit farblos, so fällt man die Titansäure durch anhaltendes Kochen und Einleiten von Kohlensäuregas in die kochende Flüssigkeit, indem man das verdunstende Wasser ersetzt. Die Titansäure wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, unter Zusatz von etwas festem Ammoniumcarbonat geglüht und gewogen. Der Rückstand ist TiO_2.

Die Trennung des Titans von Eisen lässt sich auch nach der von mir vorgeschlagenen Methode bewirken [1]). Dieselbe beruht auf dem Verhalten der Titansäure gegen Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge. Man versetzt die salzsaure Auflösung des aus Eisenhydroxyd und Titansäure bestehenden Niederschlages mit circa 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd und etwa 25 ccm Kalilauge vom spec. Gewicht 1,3, verdünnt je nach der Menge des entstandenen Niederschlages zu 500—1000 ccm und lässt das Eisenhydroxyd absitzen. Die überstehende Flüssigkeit enthält das Titan als Titantrioxyd gelöst. Da der Eisenniederschlag die Poren des Filters verstopft und die Filtration stark verzögert, so empfiehlt sich Verdünnen der Flüssigkeit zu einem bestimmten Volumen, Ueberführen der Flüssigkeit in ein Becherglas und Filtration eines aliquoten Theils der abgeklärten und abgeheberten Lösung. Bei g e r i n g e n leicht filtrirbaren Eisenmengen benutzt man zum Auswaschen des Niederschlages eine Mischung von Wasser-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. 1888. S. 370.

stoffsuperoxyd mit Kalilauge, von welcher man etwa 50 ccm zu 1/2 Liter Wasser hinzufügt, und setzt das Auswaschen des Niederschlages so lange fort, bis einige Cubikcentimeter des Filtrats nach dem Uebersättigen mit Salzsäure nicht mehr gelblich gefärbt erscheinen. Die alkalische, Titantrioxyd und Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Lösung erhitzt man zur Zersetzung des letzteren, in bedecktem Glase im Wasserbade, wobei ein Theil des Titantrioxyds mit Titansäure gemengt, als gelblicher Niederschlag ausgeschieden wird. Ist die Gasentwickelung vorüber, so säuert man mit Salzsäure oder Salpetersäure an, erhitzt, bis die gelbroth gefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und versetzt mit Ammoniak in höchst geringem Ueberschuss. Der Titansäure-Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Rückstand ist TiO_2.

Zur Bestimmung des Eisens in dem durch Kalilauge hervorgerufenen Niederschlage ist es am Zweckmässigsten, denselben in der geringsten Menge verdünnter Schwefelsäure zu lösen und das Eisen in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz überzuführen. Durch Elektrolyse der Lösung[1]) erhält man reines metallisches Eisen und, falls das Eisenhydroxyd nicht völlig frei von Titan war oder Thonerde enthielt, letztere in Form von Titansäure bezw. Aluminiumhydroxyd in der Flüssigkeit suspendirt. Enthält die Eisenlösung oder auch das Wasserstoffsuperoxyd Kieselsäure, so geht mehr oder weniger in den Titanniederschlag über. Zur Entfernung derselben befeuchtet man den geglühten Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und setzt den Tiegelinhalt in einem Bleitopf der Einwirkung von Fluorwasserstoff aus. Der Rückstand wird wiederholt geglüht und gewogen.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Rotheisensteine, welche Erdcarbonate enthalten, ist zu beachten, dass das Wasser nicht aus dem Glühverluste, sondern nur direct bestimmt werden kann (S. 46).

---

[1]) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 2. Auflage.

Brauneisenstein.

Bestandtheile: Eisenhydroxyd neben Manganoxyd, Thonerde (Kalk, Magnesia), Phosphorsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Titansäure und in Säuren unlösliche Gangart.

Die Analyse kann genau wie die von Roth- und Spatheisenstein ausgeführt werden.

Will man die Menge von Kieselsäure neben Gangart besonders ermitteln, so kocht man den erhaltenen Rückstand einige Zeit in einer Platinschale mit Natriumcarbonat auf Zusatz von etwas reiner Kalilauge, filtrirt die ungelöst zurückbleibende Gangart auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht zuerst mit heissem, dann mit schwach chlorwasserstoffsaurem und schliesslich wieder mit reinem Wasser aus. Der Rückstand wird bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Bestimmung der in Natriumcarbonat gelösten Kieselsäure geschieht durch Eindampfen der vorher mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten filtrirten Flüssigkeit bis zur Trockne. Man befeuchtet den vollständig trockenen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt die zurückbleibende Kieselsäure ab. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wird dieselbe im Platintiegel stark geglüht und gewogen.

Das Wasser wird entweder durch Glühen oder bei Anwesenheit von Erdcarbonaten nach S. 46 ermittelt.

Thoneisenstein.

Eisenoxyd, Thonerde und Wasser.

Ist das Mineral durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzbar, d. h. ist der thonige Rückstand nach dem Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure frei von Eisenoxyd, so kann das Eisen in dieser Lösung am Besten maassanalytisch bestimmt werden. (Siehe Titrirmethoden: Oxydations- und Reductionsanalysen.)

Der unlösliche Rückstand wird abfiltrirt und nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

Lässt sich das Eisen durch Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig in Lösung bringen, so muss das Mineral aufgeschlossen werden. Man schmilzt die feingepulverte Substanz mit dem 4—5fachen Gewichte Natriumcarbonat (oder einem Gemisch von 5 Thln. Natrium- und 7 Thln. Kaliumcarbonat; siehe Schwerspath S. 47), bis die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisen maassanalytisch mit Zinnchlorür.

Thonerde, Kalk und Magnesia werden, wie beim Spatheisenstein resp. Rotheisenstein angegeben, bestimmt (S. 101, 105).

Der Wassergehalt ergibt sich aus dem Glühverluste der lufttrockenen Probe.

Magneteisenstein.

Eisenoxyd und Eisenoxydul (Titansäure).

Die Analyse kann auf verschiedene Art ausgeführt werden.

Erste Methode. Man löst eine abgewogene Menge der höchst feingepulverten Substanz im Kohlensäurestrom in Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisenoxyd mit Zinnchlorür.

Eine zweite Portion der Substanz wird in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und die Gesammtmenge von Eisen durch Fällung mit Ammoniak als Oxyd bestimmt (S. 22).

Zweite Methode. In der im Kohlensäurestrom gelösten Probe bestimmt man das Eisenoxyd mit Chamäleon und dann in derselben Flüssigkeit die Gesammtmenge von Eisenoxyd mit Zinnchlorür. Man kann auch, nach der Bestimmung des Eisenoxyduls mit Chamäleon, die Flüssigkeit mit Zink reduciren und dann die Gesammtmenge des Eisens wiederum mit Chamäleon bestimmen. Aus dem Mehrverbrauch an Chamäleon nach der Reduction berechnet man den Gehalt an Eisenoxyd.

Oder man bestimmt in der einen abgewogenen Menge

das Eisenoxydul mit Chamäleon und in einer zweiten Probe das Eisenoxyd mit Zinnchlorür.

Ueber die Bestimmung der Titansäure und den Einfluss derselben auf die maassanalytische Bestimmung des Eisens siehe S. 104 u. 107.

In Betreff der Bestimmung der im Magneteisenstein enthaltenen Beimengungen verweise ich auf die Analyse von Spath- und Rotheisenstein.

Raseneisenstein.

Gemenge von Eisenhydroxyd mit Eisenoxyd- und -oxydulsilcaten, Manganoxyd, Thonerde (Kupferoxyd), Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, organischen Substanzen und Sand.

Die Methode der Analyse ergibt sich leicht aus dem bei der Analyse von Spath- resp. Rotheisenstein Mitgetheilten.

Zur Bestimmung der Arsensäure verwendet man zweckmässig eine besondere Probe der Substanz und verfährt nach der modificirten Fischer'schen Methode (S. 74). Nach beendeter Destillation kann der Rückstand im Siedekolben auch zur Bestimmung des Kupfers verwandt werden. Man verdünnt stark mit Wasser, sättigt mit Schwefelwasserstoffgas und glüht das ausgeschiedene Schwefelkupfer im Wasserstoffstrom (S. 49).

Der Wassergehalt kann, der organischen Substanzen wegen, weder durch Glühen noch durch Absorption genau bestimmt werden, indem durch Erhitzen mit Bleioxyd der Wasserstoff der organischen Verbindungen zu Wasser oxydirt wird.

Die Menge von Wasser plus organischer Substanz ergibt sich, wenn man eine über Schwefelsäure getrocknete Probe zuerst schwach und allmälig stark in einem Platintiegel bei Luftzutritt glüht.

Chromeisenstein.

Bestandtheile: Chromoxyd, Eisenoxydul (Eisenoxyd), Thonerde und Magnesia; bisweilen mit Manganoxydul und Kieselsäure als Verunreinigungen.

Zur Aufschliessung des Chromeisensteins sind eine Anzahl von Vorschlägen gemacht worden, von welchen die folgenden als die zweckentsprechendsten befunden worden sind.

Man mengt das äusserst fein gepulverte Erz mit seinem 3fachen Gewicht an Natronkalk, fügt noch ein Viertel seines Gewichtes Natriumnitrat hinzu und glüht ungefähr 2 Stunden lang im Platintiegel. (Calvert.) Oder man mengt etwa 0,5 g des Minerals mit circa 4 g eines Gemenges von 1 Thl. Kaliumchlorat mit 3 Thln. Natronkalk und erhitzt etwa 2 Stunden lang in heller Rothgluth. (Britton.) Nach Dithmar schmilzt man etwa 0,5 g Chromeisenstein mit 5—6 g eines Gemenges von 2 Thln. Boraxglas mit 3 Thln. Kalium-Natriumcarbonat, welches vorher bis zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure geschmolzen wurde.

Die vorstehenden Methoden sind besonders dann zu empfehlen, wenn es sich um alleinige Bestimmung von Chrom und Eisen handelt. Laugt man die erhaltene Schmelze mit Wasser aus und filtrirt, so enthält die wässerige Lösung das Chrom als Chromsäure. Im Rückstand kann das Eisen maassanalytisch bestimmt werden.

Handelt es sich um eine vollständige Analyse des Minerals, so schmilzt man circa 0,5 g desselben mit etwa 4 g reinem, vorher geglühtem Natriumcarbonat ungefähr 2 Stunden lang im bedeckten Platintiegel in heller Rothgluth [1]).

Was zunächst die alleinige Bestimmung des Chroms betrifft, so ist zu beachten, dass bei Anwendung von Natronkalk die Lösung der Schmelze, ausser chromsaurem Salze, noch Kieselsäure, Thonerde und Kalk enthält. Man säuert mit

---

[1]) Es ist nicht ausser Acht zu lassen, dass der Platintiegel angegriffen wird und Platin (bisweilen in beträchtlicher Menge) in die Lösung der Schmelze übergeht.

nesium. Die Trennung derselben wird nach den bei Spatheisenstein beschriebenen Methoden ausgeführt.

Zur directen Bestimmung des im Chromeisenstein enthaltenen Eisenoxyduls bringt man etwa 0,5 g des fein gepulverten Minerals in ein unten zugeschmolzenes und oben ausgezogenes Glasrohr und übergiesst mit circa 10 ccm Schwefelsäure von 1,34 spec. Gewicht. Das Glasrohr wird nun nach oben zugeschmolzen und in einem Paraffinbad bei 250—300° 10 Stunden lang erhitzt. Ist das Mineral zersetzt, so bricht man die Spitze des Glasrohrs ab, giesst den Inhalt in Wasser, spült das Rohr mit Wasser aus und bestimmt das Eisenoxyd mit Kaliumpermanganat.

Braunstein.

Der natürlich vorkommende Braunstein bildet gewöhnlich ein Gemenge von Mangansuperoxyd mit Manganhydroxyd, Eisenoxyd oder -oxydul, Quarz, Thon, Kalkspath etc.

Der Handelswerth desselben richtet sich nur nach seinem Gehalt an Mangansuperoxyd.

Zur Bestimmung des Wassers trocknet man eine abgewogene Menge von Braunstein bei 120° C. bis zum constanten Gewicht. Das Austrocknen kann bedeutend beschleunigt werden, wenn die Probe in einer dicken metallenen Schale erhitzt und mit einem Thermometer umgerührt wird, bis letzteres die Temperatur von 110° C. erreicht hat. (Mohr.) Da der getrocknete Braunstein ziemlich rasch wieder Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so bringt man die noch heisse Probe in kleine gut verschliessbare Glasröhrchen und lässt erkalten. Zur Analyse wird nur das getrocknete Mineral verwandt.

Was nun die Bestimmung des Superoxydgehaltes anbelangt, so sind hierzu die verschiedensten Methoden in Vorschlag gebracht worden, von welchen ich nur die gebräuchlichsten hier anführe.

Methode von Bunsen.

Erwärmt man Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Manganchlorür und Chlorgas:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,Cl + 2\,H_2O.$$

Leitet man das frei werdende Chlor in eine Auflösung von Jodkalium, so wird eine dem Chlor äquivalente Menge von Jod ausgeschieden, welche durch Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium) bestimmt wird. (Siehe Titrirmethoden: Natriumhyposulfit gegen Jodlösung.)

Zur Ausführung der Probe verfährt man genau nach der in dem erwähnten Abschnitt der Maassanalyse beschriebenen Methode und wendet zur Zersetzung des Braunsteins den an betreffender Stelle abgebildeten Bunsen'schen Apparat an.

Bezüglich der Berechnung ist zu erinnern, dass $2\,J = 2\,Cl = MnO_2$ entsprechen.

Methode von Fresenius und Will.

Mangansuperoxyd zersetzt sich mit Oxalsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssiger Schwefelsäure in der Art, dass sich Mangansulfat, Kohlensäure und Wasser bilden:

$$MnO_2 + C_2H_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, entspricht ein Molekül Mangansuperoxyd zwei Molekülen Kohlensäure.

Je nach der Güte des zu untersuchenden Braunsteins verwendet man 2—4 g zu jeder Bestimmung. Zur Zersetzung desselben benutzt man den Fig. 23 abgebildeten Apparat.

A ist ein Kölbchen von circa 150 ccm Inhalt, *b* eine mit Glasperlen, *c* eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Die Glasröhre *d* geht fast bis auf den Boden des Kolbens und ist oben mit einem Glasstäbchen verschlossen.

Nachdem man den Braunstein in den Kolben *A* gebracht, gibt man ungefähr 50 ccm Wasser und nach dem Aufsetzen der Röhre *b*, 4—5 ccm concentrirte Schwefelsäure zu. Enthält

der Braunstein Erdcarbonate, so werden diese durch Schwefelsäure zersetzt. In diesem Falle zieht man zuerst die Röhre *d* aus der Flüssigkeit heraus und entfernt nun die im Kölbchen befindliche Kohlensäure durch Saugen an der Röhre *d*, verschliesst wieder mit dem Glasstäbchen und bringt den Apparat auf die Wage. (Mohr.)

Fig. 23.



Was die zur Zersetzung des angewandten Braunsteins nothwendige Menge von Oxalsäure anbelangt, so würden auf circa 3 g Braunstein unter der Annahme, dass derselbe chemisch rein ist, 4,5 kryst. Oxalsäure genügen.

Ist der Apparat gewogen, so bringt man rasch die abgewogene Menge Oxalsäure in den Kolben und verschliesst sofort. Die sich entwickelnde Kohlensäure wird durch die mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücke, sowie durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig getrocknet. Wird die Entwickelung von Kohlensäure schwächer, so erwärmt man den Kolben, bis keine Gasentwickelung mehr sichtbar ist. Nach dem Erkalten des Apparates entfernt man den Glaspfropfen der Röhre *d*, verdrängt die noch im Kolben befindliche Kohlensäure durch Saugen an der Chlorcalciumröhre *c* und wägt den Apparat zurück.

Dritte Methode. Das nachfolgende Verfahren, welches unter der Bezeichnung Eisenmethode (Iron test) bekannt ist, wird vorzüglich in England zur Werthbestimmung des Braunsteins angewendet.

Die Methode basirt auf folgender Grundlage. Durch Erwärmen von Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich Manganchlorür und Chlor. Lässt man das frei werdende Chlor auf ein Eisenoxydulsalz einwirken, so wird eine entsprechende Menge Eisenoxydsalz gebildet und zwar werden durch 1 Molekül Mangansuperoxyd 2 Moleküle des zu Chlorür gelösten Eisens in Eisenchlorid umgewandelt:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,Cl + 2\,H_2O;$$
$$2\,FeCl_2 + 2\,Cl = Fe_2Cl_6.$$

Wendet man demnach zur Zersetzung bestimmte Mengen von Eisen (in Form von Eisendoppelsalz $FeSO_4 + [NH_4]_2SO_4 + 6\,H_2O$) und Braunstein an, so braucht man nur, um den Gehalt des letzteren an Mangansuperoxyd zu finden, die nicht

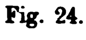
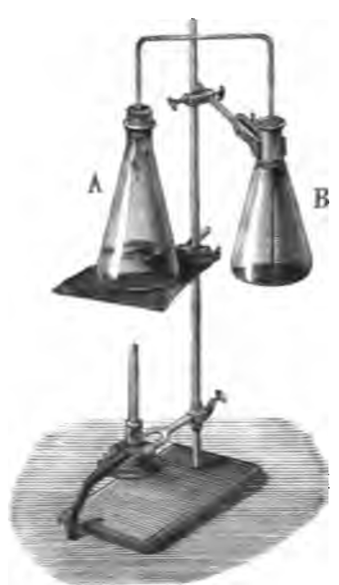


Fig. 24.



oxydirte Menge Eisenoxydulsalz mit Permanganat zurückzubestimmen. (Siehe Titrirmethoden.)

Zur Ausführung der Operation benutzt man den in Fig. 24 abgebildeten Apparat. *A* und *B* sind zwei kleine Kochkolben, die durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre mit einander verbunden sind. Das Kölbchen *B* ist mit Wasser oder besser mit einer Lösung von Natriumhydrocarbonat theilweise angefüllt, und die Glasröhre geht bis auf den Boden desselben. In den Kolben *A* bringt man die abgewogene Menge Eisendoppelsalz, übergiesst mit Chlorwasserstoffsäure,

verbindet *A* mit dem Kolben *B* und erwärmt. Nach erfolgter Lösung des Eisens entfernt man den Stopfen von *A* und gibt rasch den abgewogenen, in einem kleinen Röhrchen befindlichen Braunstein (0,5—0,6 g) hinzu, verschliesst sofort und erwärmt so lange, bis eine klare, mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit entstanden ist. Dann entfernt man die Flamme, das Wasser fliesst nach kurzer Zeit aus dem Kolben *B* nach *A*, wodurch der Inhalt *A* abgekühlt wird und direct mit Chamäleon titrirt werden kann.

Um die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Uebermangansäure aufzuheben, muss man vor der Titrirung etwa 25 ccm einer 20procentigen Lösung von Mangansulfat hinzufügen.

Psilomelan.

Bestandtheile: Manganoxydul und Sauerstoff, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Baryt, Kalk (Magnesia), Kali, Natron, Lithion und Wasser.

Zur Bestimmung der genannten Bestandtheile löst man eine abgewogene Menge des Minerals in Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss an Säure durch Eindampfen, fällt das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure als Sulfat (S. 21) und in der filtrirten Flüssigkeit das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer (S. 49).

Nachdem in der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und das Eisenoxydul durch Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure in Oxyd übergeführt wurde, trennt man letzteres von den übrigen Oxyden durch Fällung desselben als basisches Carbonat oder Acetat (S. 101.)

Da der Psilomelan gewöhnlich nur geringe Mengen von Eisenoxyd enthält, so ist die Trennung ziemlich schwierig, weshalb es rathsam erscheint, den Niederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen nochmals in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung durch Neutralisation mit Ammoniak zu bewirken.

Das Filtrat vom Eisenoxydniederschlage, welches nöthigenfalls durch Eindampfen zu concentriren ist, sammelt man in einem Becherkolben und fügt gelbliches Schwefelammonium in geringem Ueberschuss hinzu. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so werden die Sulfüre von Mangan, Nickel und Kobalt bei Luftabschluss filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man entfernt dann das Filtrat, durchstösst das Filter und spritzt den Niederschlag möglichst vollständig in eine Porzellanschale. Damit die noch an dem Filter anhaftenden Theilchen nicht verloren gehen, wird dasselbe nach dem Trocknen eingeäschert und die Asche dem Uebrigen hinzugefügt.

Zur Trennung des Schwefelmangans von Schwefelnickel und -kobalt behandelt man die Schwefelmetalle mit einer Mischung von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,12 und 6 Thln. Schwefelwasserstoffwasser, erwärmt kurze Zeit im Wasserbade, filtrirt möglichst rasch ab und wäscht den Rückstand mit Schwefelwasserstoffwasser aus, welchem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt hat. Es ist nun alles Schwefelmangan in Lösung, welches nach dem Filtriren wieder als solches gefällt und bestimmt werden kann (S. 34) [1]).

Die in Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückgebliebenen Sulfüre von Kobalt und Nickel werden zunächst bei Luftzutritt geröstet und der Rückstand im Wasserstoffstrome reducirt (S. 31). Der Gehalt an Nickel ist in der Regel zu unbedeutend, um dasselbe neben Kobalt zu bestimmen; die Trennung der beiden Metalle kann aber event. durch Kaliumnitrit bewirkt werden (S. 32).

Um Kalk und Magnesia zu bestimmen, wird die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Verjagung von Schwefelwasserstoff erhitzt. In der vom ausgeschiedenen Schwefel filtrirten Lösung fällt man zuerst den Kalk als Calciumoxalat (S. 19)

---

[1]) Ueber die maassanalytische Bestimmung von Mangan bei Gegenwart von anderen Oxyden siehe Spatheisenstein S. 96.

und dann die Magnesia als Ammonium-Magnesiumphosphat (S. 25).

Zur genauen Bestimmung der Magnesia ist es nothwendig, das Filtrat vom Calciumoxalat vorher einzudampfen und die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen zu verjagen. Die Magnesia wird dann in der chlorwasserstoffsauren (mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten) Lösung des Rückstandes bestimmt.

Bestimmung der Alkalien. Man führt diese am Besten in einer besonderen Probe aus. Zu diesem Behufe neutralisirt man die chlorwasserstoffsaure Lösung mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniumcarbonat, so lange noch eine Fällung entsteht, und fügt dann gelbliches Schwefelammonium in geringem Ueberschuss hinzu. Die Flüssigkeit wird einige Zeit im Wasserbade erwärmt und nach dem vollständigen Absitzen des Niederschlages filtrirt.

Das Filtrat enthält die Alkalien neben Magnesia und etwas Kalk. Man zersetzt das Schwefelammonium mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst in Wasser und scheidet die Magnesia (Kalk) nach der Seite 87 angegebenen Methode ab. Die vom Magnesium-(Calcium-)oxalat abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale zur Trockne, entfernt das Ammoniumoxalat durch gelindes Glühen, befeuchtet mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, spült den Rückstand mit absolutem Alkohol in einen kleinen Becherkolben und fügt ein gleiches Volumen wasserfreien Aether hinzu [1]). Der Kolben wird verstopft und wenigstens 24 Stunden stehen gelassen, indem man den Inhalt häufig umschüttelt.

Man giesst die Lösung von Chlorlithium in Aether-Alkohol von dem Chlorkalium ab, wäscht letzteres mit derselben Mischung aus und lässt die Lösung verdunsten. Das erhaltene

---

[1]) Diese Methode zur Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium setzt voraus, dass die Alkalien nur als Chloride vorhanden sind. Bei Gegenwart von Schwefelsäure müsste dieselbe vorher entfernt werden. Man fällt dann mit Chlorbaryum, entfernt im Filtrate das Baryum mit Ammoniumcarbonat (S. 23), dampft auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein und erhitzt den Rückstand zur Entfernung des Chlorammoniums.

Chlorlithium enthält immer noch etwas Chlorkalium, welches durch wiederholtes Extrahiren mit Aether-Alkohol ungelöst zurückbleibt. (Siehe auch Analyse der Mineralwässer.)

Das nach dem Verdunsten der Aether-Alkohollösung schliesslich zurückbleibende Chlorlithium versetzt man mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und bestimmt das Lithium als Sulfat. (Bestimmung wie Kaliumsulfat S. 88.) Das Chlorkalium kann nach gelindem Erhitzen in einem bedeckten Platintiegel als solches gewogen werden. Bei Gegenwart von Chlornatrium trennt man nach S. 85. Sowohl das Lithiumsulfat als das Chlorkalium sind auf einen Gehalt an Magnesium zu prüfen.

Bestimmung des Sauerstoffs. Der Psilomelan enthält das Mangan wahrscheinlich als Superoxyd neben Oxyd oder Oxydul, was indess durch die Analyse nicht entschieden werden kann. Man berechnet daher stets alles vorhandene Mangan als Manganoxydul und ermittelt in einer besonderen Probe die Menge von Sauerstoff, die dem Oxyd oder Superoxyd entspricht.

Diese Bestimmung wird am Genauesten nach der von Bunsen angegebenen Methode durch Zersetzung des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure und Einleiten des Chlorgases in Jodkalium, ausgeführt. (Siehe Titrirmethoden: Jodlösung gegen Natriumthiosulfat.) Die bei der Zersetzung durch Chlor ausgeschiedene Menge Jod verhält sich zu der gesuchten Sauerstoffmenge wie 253,08 : 15,96 oder = 1 : 0,06036. 1 Thl. Jod entspricht demnach 0,06036 Thln. Sauerstoff.

Wasserbestimmung. Dieselbe wird nach S. 46 ausgeführt. Da der Psilomelan das Wasser erst bei hoher Temperatur verliert, so wendet man statt der Glasröhre eine Porzellanröhre an.

Zinkblende.

Die Zinkblende enthält neben Schwefelzink durchweg bestimmbare Mengen von Blei, Kupfer (Arsen, Antimon), Eisen, Mangan (Cadmium) und Kieselsäure.

Im Nachfolgenden wird zuerst die Methode der vollständigen Analyse des Minerals und dann die alleinige Bestimmung von Zink beschrieben.

Man löst das fein gepulverte und bei 100 ° C. getrocknete Mineral (circa 1 g) in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale entweder in rauchender Salpetersäure oder in Königswasser, zu welchem Zwecke man die Probe vorher mit Wasser anfeuchtet und dann die Säure tropfenweise zwischen Uhrglas und Schale zugibt. Nachdem die Säure einige Zeit in der Kälte eingewirkt, erhitzt man im Wasser- oder Sandbade, bis keine roth gefärbten Dämpfe mehr auftreten, und dampft dann zur Trockne ab. Den Rückstand versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt gelinde und verdünnt stark mit heissem Wasser. Bleibt hierbei neben Gangart krystallinisches Chlorblei zurück (was indess nur bei bleireichen Zinkblenden der Fall ist), so giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Filter und bringt das Chlorblei durch wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Wasser in Lösung.

Die ungelöst zurückbleibende Gangart wird nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Bleis dampft man die chlorwasserstoffsaure Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein, bis alle Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben ist, und bestimmt das Bleisulfat (S. 49).

Nach dem Verdampfen des Alkohols fällt man das Kupfer nach vorherigem Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab, wäscht zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure zufügt, und dann mit reinem Schwefelwasserstoffwasser aus, und bestimmt das Schwefelkupfer nach S. 50.

Bei Gegenwart von Cadmium fällt dasselbe mit dem Schwefelkupfer als Schwefelcadmium aus. Der Gehalt an Cadmium ist indess in der Regel so gering, dass es nicht möglich ist, dasselbe in einer Menge von etwa 1 g Zinkblende qualitativ nachzuweisen. Zur quantitativen Bestimmung müsste demnach eine bedeutend grössere Menge von Blende in Lösung gebracht werden. Zur Trennung des Cadmiums von

Kupfer erwärmt man die beiden, durch Schwefelwasserstoffgas gefällten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure und 5 Thle. Wasser); es geht hierbei das Schwefelcadmium in Lösung, welches in der filtrirten, mit Wasser verdünnten Flüssigkeit wiederum als Schwefelcadmium gefällt und als solches bestimmt werden kann. (Siehe Wood-sches Metall, S. 62.)

Zur Trennung von Kupfer und Cadmium empfiehlt Vortmann das Verhalten beider gegen Natriumthiosulfat. Man versetzt am Besten die schwefelsaure Lösung beider Metalle mit dem genannten Reagens bis zur Entfärbung und kocht, bis der ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt und die über dem Kupfersulfür stehende Flüssigkeit klar ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt und das Kupfer als Cu_2S bestimmt (S. 50).

Aus der filtrirten Flüssigkeit kann das Cadmium als Schwefelcadmium gefällt und als solches bestimmt werden.

Enthält die Zinkblende Arsen und Antimon, so führt man zweckmässig die Bestimmung derselben mit Kupfer, Blei und Cadmium in einer besonderen Probe des Minerals aus.

Wenn man zur Trennung des Arsens von den anderen Metallen die modificirte Fischer'sche Methode (S. 76) anwendet, so verdünnt man nach der Destillation den Rückstand im Siedekolben mit Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoffgas und trennt in dem erhaltenen Niederschlage das Antimon durch Digeriren mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium. Aus letzterer wird das Schwefelantimon durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und zur Bestimmung desselben nach S. 65 verfahren.

Die Trennung von Kupfer, Blei und Cadmium in dem in Schwefelnatrium unlöslichen Rückstand wird, wie oben angegeben, ausgeführt.

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur gänzlichen Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt und dann zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure oder einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure ver-

setzt. Die Trennung des Eisens von Zink und Mangan geschieht mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat (S. 101), wobei zu berücksichtigen ist, dass der Eisenoxydniederschlag stets noch merkliche Mengen von Zinkoxyd enthält. Der filtrirte und unvollständig ausgewaschene Niederschlag wird daher wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Trennung wiederholt [1]).

Zur Bestimmung des Eisens in dem Niederschlage löst man denselben in Chlorwasserstoffsäure und titrirt mit Zinnchlorür oder Permanganat. (Siehe Titrirmethoden.)

Zur Trennung des Zinks von Mangan versetzt man das Filtrat mit Essigsäure oder Ameisensäure (S. 60) und fällt die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Das Schwefelzink wird im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen (S. 29).

In der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit kann das Mangan nach Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelammonium ausgeschieden werden (S. 34).

Bei Gegenwart von Kalk und Magnesia werden dieselben in der abfiltrirten Flüssigkeit nach S. 101 bestimmt.

Handelt es sich bei der Analyse der Zinkblende nur um die Bestimmung des Zinks, so verfährt man folgendermassen.

Man löst circa 0,5 g der fein zerriebenen Zinkblende in concentrirter Chlorwasserstoffsäure (etwa 10 ccm), verdünnt mit Wasser (circa 25 ccm) und leitet Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Die Schwefelmetalle werden abfiltrirt und zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure zufügt, und dann mit reinem Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen und das Filtrat eingedampft. Wenn die grösste Menge der Flüssigkeit verdampft, das vorhandene Schwefelwasserstoffgas also ausgetrieben ist, versetzt man zur Oxydation des Eisens mit Wasserstoffsuperoxyd oder einer Auflösung von Brom in

---

[1]) Die Trennung des Eisenoxyds von Zinkoxyd durch Fällung des ersteren mit Ammoniak kann nach den Versuchen von Hampe und Fraatz (Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, **25**) und nach meinen Erfahrungen als eine quantitative Methode nicht Anwendung finden.

Chlorwasserstoffsäure und verdampft bis zur Trockne. Den Rückstand oxydirt man wiederholt mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, übergiesst mit der 6—7fachen Menge der abgewogenen Substanz an Kaliumoxalat (1 : 3), digerirt kurze Zeit und bringt den Rest von Eisenoxyd durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure in Auflösung. Bei einer genügenden Menge von Kaliumoxalat resultirt eine mehr oder weniger durch Kalium-Eisenoxalat grün gefärbte Flüssigkeit; ist die Menge an Kaliumoxalat ungenügend, so ist dieselbe in Folge Ausscheidung von Zinkoxalat getrübt. Man fügt dann noch so viel Kaliumoxalat hinzu, bis eine klare Auflösung entsteht [1]), bringt den Inhalt der Schale in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser bis auf etwa 40—50 ccm, erhitzt zum Kochen und fügt unter Umrühren ein gleiches Volumen concentrirte Essigsäure hinzu. Der Niederschlag ist Zinkoxalat, welches, wie S. 28 angegeben ausgewaschen und bestimmt wird.

Bei Gegenwart von Mangan geht die ganze Menge desselben in den Zinkniederschlag über; das erhaltene Zinkoxyd ist dann mehr oder weniger braun gefärbt. Zur Bestimmung desselben ermittelt man zunächst das Gewicht von Manganoxyd und Zinkoxyd und bestimmt entweder das Manganoxyd maassanalytisch [2]), oder man digerirt den gewogenen Niederschlag mit concentrirtem Ammoniak auf Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, filtrirt vom Manganoxyd ab, wäscht mit Ammoniak vollkommen aus und führt dasselbe in Mangansulfat ($MnSO_4$) oder Oxydoxydul (Mn_3O_4) über, deren Gewicht bestimmt wird.

---

[1]) Bei Gegenwart von Kalk bleibt dieser als Calciumoxalat ungelöst zurück. Man filtrirt dann ab, wäscht auf Zusatz von Kaliumoxalat aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben.

[2]) Man kocht im Bunsen'schen Apparat den Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure und leitet das freiwerdende Chlor in Jodkaliumlösung. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat titrirt. (Siehe Titrirmethoden: Natriumthiosulfat gegen Jodlösung.)

$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2Cl + 2MnCl_2 + 3H_2O.$$

$$2KJ + 2Cl = 2KCl + 2J.$$

$$2J = Mn_2O_3.$$

Enthält die Blende, was selten der Fall ist, Magnesia, so ist dieselbe in dem erhaltenen Zinkoxyd als Oxyd vorhanden. Man löst dann in Chlorwasserstoffsäure, versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss und säuert dann mit Essigsäure stark an. Aus dieser Flüssigkeit wird das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink gefällt (S. 29).

Anstatt das Zink gewichtsanalytisch zu bestimmen, wird dasselbe in der Regel maassanalytisch bestimmt, was besonders dann zu empfehlen ist, wenn man gleichzeitig mehrere Zinkbestimmungen auszuführen hat. Von den hierzu vorgeschlagenen Methoden will ich nur die gebräuchlichste anführen, welche zufriedenstellende Resultate liefert.

Setzt man zu einer ammoniakalischen Zinklösung eine Lösung von Schwefelnatrium, so entsteht bekanntlich ein weisser Niederschlag von Schwefelzink. Die Endreaction ermittelt man durch Bleipapier. Als solches wendet man in der Regel Glanzpapier an, welches zur Herstellung von Visitenkarten dient und im Handel unter der Bezeichnung „Polkapapier" vorkommt. Zur Erkennung der Endreaction bedient man sich einer an beiden Enden abgerundeten Glasröhre von ungefähr 25 cm Länge und 7 mm Durchmesser, mit welcher man die Flüssigkeit gut umrührt und durch Auflegen des Zeigefingers auf das obere Ende eine Quantität Flüssigkeit heraushebt [1]). Setzt man das Rohr auf ein Stück Bleipapier auf und lässt die in der Röhre befindliche Lösung tropfenweise in das Glas zurückfliessen, so wird, sobald ein ganz geringer Ueberschuss von Schwefelnatrium vorhanden ist, auf dem Papier ein brauner, sichelförmiger Ring wahrnehmbar sein, welch' letzterer natürlich um so intensiver erscheint, je mehr Schwefelnatrium in der Flüssigkeit überschüssig vorhanden ist.

Enthält die zu titrirende Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, so tritt eine Umsetzung zwischen dem suspendirten Schwefelzink und dem Bleisalz des Papiers ein, wodurch ein schwarzer Ring von Schwefelblei entsteht, ehe das Zink ausgefällt ist. Es ist daher geboten, das Ammoniak

---

[1]) Die zu titrirende Flüssigkeit darf nicht warm sein.

vor der Titrirung fast vollständig durch Erhitzen oder längeres Stehen (18—24 Stunden) der Flüssigkeit zu entfernen.

An Stelle des Bleipapiers kann man sich auch des Kobaltpapiers bedienen, welches durch Tränken von schwedischem Filtrirpapier mit Kobaltchloridlösung (0,35 g in 100 ccm) erhalten wird. Ist ein Ueberschuss von Schwefelnatrium vorhanden, so bildet sich nach dem Aufsaugen von einem Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit ein scharf begrenzter dunkler Fleck.

Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, stets eine gleich starke Reaction, sowohl bei der Titerstellung der Schwefelnatriumlösung, als bei Anwendung der letzteren zu erzeugen. Es kommt ferner hierbei der Grad der Verdünnung der zu titrirenden Lösung in Betracht, weshalb man Sorge tragen muss, dass diese, sowohl bei der Titerstellung, wie bei der eigentlichen Bestimmung annähernd dieselbe ist.

Als Schwefelnatrium bedient man sich des krystallisirten Natriummonosulfids ($Na_2S + 9H_2O$), dessen wässerige Lösung mit soviel Wasser verdünnt wird, dass 1 ccm derselben ungefähr 0,005 g Zink entspricht.

Der Titer dieser Flüssigkeit wird mit chemisch reinem Zink bestimmt. Wie schon erwähnt, müssen bei der Titerstellung genau dieselben Bedingungen eingehalten werden, wie bei der eigentlichen Analyse. Hat man nun z. B. in der Lösung einer Erzprobe ungefähr 50 % Zink gefunden, so müssten zur Titerstellung der Schwefelnatriumlösung, angenommen, dass 1 g Zinkblende zur Bestimmung verwandt wurde, 0,49—0,50 g reines Zink gelöst, und die Flüssigkeit mit derselben Menge Wasser verdünnt werden, wie bei der Titrirung der Erzprobe.

In den Laboratorien der Rheinischen Zinkhütten verfährt man ungefähr wie folgt. 0,5 g Blende werden durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure und nachherigen Zusatz von Salpetersäure in Lösung gebracht, eingedampft und der Rückstand in einer bestimmten Menge von Chlorwasserstoffsäure (etwa 10 ccm) gelöst. Zur Ausscheidung von Blei, Kupfer etc. wird die

Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und filtrirt. Zur Entfernung des letzteren kocht man das Filtrat, oxydirt mit einer abgemessenen Menge von Salpetersäure (etwa 5 ccm), fügt zur Oxydation vorhandenen Mangans eine bestimmte Quantität (etwa 20 ccm) Bromwasser hinzu und versetzt mit einer überschüssigen, abgemessenen Menge (circa 20 ccm) von Ammoniak. Der Niederschlag von Eisenhydroxyd etc. wird filtrirt, einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen, in einer abgemessenen Menge Chlorwasserstoffsäure (z. B. 10 ccm) gelöst, die Fällung mit einer bestimmten Menge (etwa 15 ccm) Ammoniak wiederholt und der filtrirte Niederschlag mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate bringt man durch Verdünnen mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen, lässt 18—24 Stunden lang stehen und titrirt mit Schwefelnatriumlösung. Um die Titerstellung der letzteren unter gleichen Verhältnissen auszuführen, löst man eine dem Gehalte der zu untersuchenden Blende entsprechende Menge von Zink in 5 ccm Salpetersäure, fügt 20 ccm Chlorwasserstoffsäure, 20 ccm Bromwasser und 35 ccm Ammoniak, sämmtlich von der nämlichen Concentration wie bei der Titrirung der Blende, und eine gleiche Menge von Wasser hinzu.

Bestimmung des Schwefels. Die Zinkblende lässt sich sehr gut durch rauchende Salpetersäure oxydiren[1]), wenn man nur die Vorsicht gebraucht, die Säure zuerst einige Zeit in der Kälte einwirken zu lassen. Am zweckmässigsten verfährt man auf die Art, dass man die in einer bedeckten Porzellanschale befindliche Probe (etwa 0,5 g) nach dem Anfeuchten mit Wasser, tropfenweise mit rauchender Salpetersäure übergiesst, bis auf weiteres Hinzufügen keine Einwirkung mehr sichtbar ist. Nach 1—2stündigem Stehen kann die Flüssigkeit schwach im Wasser- oder Sandbade erwärmt werden, was so lange fortgesetzt wird, als noch rothe Dämpfe auftreten. Man fügt dann tropfenweise Chlorwasserstoffsäure hinzu, erwärmt und dampft zur Trockne ab. Den Rückstand

[1]) Andere Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen siehe: Analyse des Schwefelkieses.

erwärmt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt und wäscht die Gangart zuerst mit kleinen Mengen von verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure, alsdann mit heissem Wasser vollständig aus. Das mit Wasser verdünnte Filtrat wird mit Chlorbaryum versetzt und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt (S. 21).

Galmei und Kieselzinkerz.

Bestandtheile: Zink (Cadmium), Kupfer, Blei (Arsen, Antimon), Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser.

Die Analyse kann wie die der Blende ausgeführt werden. Will man die Menge der Kieselsäure neben Sand oder Gangart bestimmen, so verfährt man nach Seite 110.

Da der Galmei die Kohlensäure vollständig durch Glühen verliert, so kann mit der Kohlensäure gleichzeitig der Wassergehalt ermittelt werden. Man wägt 1—2 g des Minerals in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dasselbe in ein Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase, verbindet die Röhre mit einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr und letzteres mit einem mit Natronkalk gefüllten U-förmigen Glasrohr. Nach dem starken Glühen der Substanz werden die beiden Röhren zurückgewogen und aus der Gewichtszunahme die Menge von Wasser und Kohlensäure berechnet.

Phosphorit.

Hauptbestandtheil: Calciumphosphat, mit Chlor- und Fluorcalcium (Jodcalcium); daneben geringe Mengen von Eisenoxyd (Manganoxyd), Thonerde (Magnesia), Alkalien und Wasser.

Ist der Phosphorit frei von Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia, so löst man etwa 0,5 g in rauchender Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Gangart ab und dampft das Filtrat im Wasserbade ein, so dass der Rückstand noch feucht erscheint. Ist die Masse trocken geworden, so befeuchtet man

mit wenigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fügt die 6—7fache Menge der abgewogenen Substanz an Kaliumoxalatlösung (1 : 3) hinzu. Hat sich das Calciumoxalat abgesetzt, so filtrirt man ab, wäscht mit heissem Wasser vollkommen aus (das Filtrat darf, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen) und bestimmt das Calcium als Oxyd (S. 19). Enthält der Phosphorit Mangan, so fällt dasselbe mit dem Calcium als Oxalat nieder [1]). Das geglühte Calciumoxyd ist alsdann in Folge Beimengung von Manganoxyd (Mn_2O_3) mehr oder weniger dunkel gefärbt. Die Bestimmung des letzteren geschieht nach der bei Zinkblende (S. 126) angedeuteten Methode.

In der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf Zusatz von Chlormagnesiumlösung (S. 36).

Bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia concentrirt man die vom Calciumoxalat abfiltrirte Flüssigkeit auf etwa 25 ccm, erhitzt zum Kochen und fügt ein gleiches Volumen Essigsäure hinzu. Der Niederschlag von Magnesiumoxalat wird wie S. 25 angegeben bestimmt. Zu der vom Magnesiumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit fügt man nach und nach Alkohol von 90—95 % hinzu, so lange noch eine Fällung entsteht. Es wird hierdurch alles Eisen und Aluminium als Eisenkalium-, resp. Aluminiumkaliumoxalat (mit dem grössten Theile des überschüssigen Kaliumoxalats) ausgeschieden [2]). Der durch Alkohol hervorgebrachte voluminöse Niederschlag wird bei einigem Stehen in der Wärme schön krystallinisch und setzt sich sehr gut ab. Nach etwa 6stündigem Stehen filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag durch Decantation mit Alkohol aus und entfernt im Filtrate Alkohol und Essigsäure durch Eindampfen im Becherglase [3]). Zur Bestimmung der

[1]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie **16.** 318.

[2]) Classen, Ueber eine neue analytische Methode von vielfacher Anwendbarkeit. Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** 373.

[3]) Es ist nicht zu empfehlen, das Abdampfen in Porzellanschalen vorzunehmen, da leicht Verlust durch Auskrystallisiren von Salzen am Rande der Schale entsteht.

Phosphorsäure im erhaltenen Rückstand befolgt man die beim Rotheisenstein (S. 106) angegebene Methode.

Um in dem durch Alkohol hervorgebrachten Niederschlag Eisen und Aluminium zu bestimmen, löst man denselben auf dem Filter in heissem Wasser, versetzt mit Ammoniak und erwärmt so lange, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar erscheint. In dem erhaltenen Niederschlage trennt man Thonerde von Eisen nach S. 105.

Nach einem anderen Verfahren muss zur Bestimmung der Oxyde die Phosphorsäure vorher abgeschieden werden. Man dampft hierzu die chlorwasserstoffsaure Lösung zur Trockne und führt die Chloride durch 5—6maliges Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure vollständig in Nitrate über. Den Rückstand übergiesst man mit rauchender Salpetersäure, fügt metallisches Zinn (die 6—8fache Menge der vorhandenen Phosphorsäure) hinzu und erwärmt die bedeckte Schale im Wasserbade, bis alles Zinn oxydirt ist. Es wird hierdurch die Phosphorsäure in Zinnphosphat, welches in Salpetersäure unlöslich ist, übergeführt. Man lässt den aus Zinnphosphat mit Zinnoxyd bestehenden Niederschlag absitzen, filtrirt die mit Wasser verdünnte, klare Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag durch Decantation mit salpetersäurehaltigem Wasser aus [1]) und verdampft das Filtrat zur Trockne. Da das Zinn gewöhnlich Kupfer enthält, so scheidet man dasselbe aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes mit Schwefelwasserstoff aus, oxydirt das Filtrat und fällt das Eisen und Aluminium als Hydroxyde mit Ammoniak.

Kalk und Magnesia werden im Filtrate nach S. 101 bestimmt.

Zur Bestimmung der Alkalien versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Phosphorits mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht aus und verdampft auf

---

[1]) Der Niederschlag ist noch mit Schwefelammonium zu digeriren, um Antheile von Eisen und Aluminium zu trennen. Die Lösung der letzteren in Chlorwasserstoffsäure wird oxydirt und der übrigen Lösung hinzugefügt.

Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne. Nach Entfernung der Ammoniumsalze durch schwaches Glühen verfährt man zur Trennung der Magnesia und Bestimmung der Alkalien nach S. 87.

Bestimmung des Fluors. Die directe Bestimmung desselben neben Phosphorsäure in Verbindungen, welche in Wasser unlöslich sind, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weshalb man häufig das vorhandene Fluorcalcium aus der Differenz berechnet, indem man die Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure an Calcium bindet und den Rest des letzteren als Fluorcalcium annimmt.

Eine directe Bestimmungsmethode des Fluors ist folgende:

Man mengt das feingepulverte Mineral mit Kieselsäure (wozu man die aus Silicaten abgeschiedene Kieselsäure benutzt) und Kaliumcarbonat und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze [1]). Die wässerige Auflösung der Schmelze enthält alles Fluor als Fluorkalium, sowie Kaliumphosphat und -silicat. Aus dieser Flüssigkeit wird zuerst die Phosphorsäure durch Silbernitrat abgeschieden. Das Silberphosphat wird abfiltrirt, mit möglichst geringen Quantitäten Wasser ausgewaschen und im Filtrate der Ueberschuss von Silber durch Chlornatrium gefällt. Zur Trennung der noch in Lösung befindlichen Kieselsäure von Fluor versetzt man mit Ammoniumcarbonat, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und dampft die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne. Die wässerige heisse Auflösung des Rückstandes enthält neben Fluorkalium immer noch eine geringe Menge von Kieselsäure. Um letztere abzuscheiden, fügt man etwas Natriumcarbonat und eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak in einigem Ueberschuss hinzu und verdampft im Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht. Das Zinksilicat wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Filtrat das Fluor als Fluorcalcium gefällt. Zu diesem Zwecke versetzt man die in einer Platin- oder Porzellanschale befindliche, zum Sieden erhitzte

[1]) Zu starkes Erhitzen ist der Flüchtigkeit der Fluoralkalimetalle wegen zu vermeiden.

Flüssigkeit mit einer Auflösung von Chlorcalcium und setzt das Kochen noch einige Zeit hindurch fort. Die Flüssigkeit wird nicht eher filtrirt, bis dieselbe vollständig klar erscheint. und der Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen. Am Besten übergiesst man den Niederschlag mit Wasser, kocht auf, filtrirt die klare Lösung ab und wiederholt das Kochen mit Wasser so lange, bis der Niederschlag vollkommen ausgewaschen ist, erst dann spült man denselben auf das Filter.

Der durch Chlorcalcium hervorgebrachte Niederschlag ist ein Gemenge von Fluorcalcium und Calciumcarbonat (entstanden durch Einwirkung des zugefügten Natriumcarbonats auf Chlorcalcium). Um letzteres von dem Fluorcalcium zu trennen, glüht man den trockenen Niederschlag im Platintiegel und übergiesst denselben nach dem Erkalten mit Essigsäure, dampft zur Verjagung der Essigsäure im Wasserbade zur Trockne ein und entfernt das Calciumacetat durch Auswaschen mit Wasser. Das zurückbleibende reine Fluorcalcium ($CaFl_2$) wird geglüht und gewogen.

Offermann hat eine maassanalytische Methode zur Bestimmung des Fluors angegeben, welche auf Verflüchtigung des Fluors als Fluorsilicium, Zersetzung desselben mit Wasser (Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure) und Titriren der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilösung basirt.

$$H_2SiFl_6 + 6\,KOH = 6\,KCl + Si(OH)_4 + 2\,H_2O.$$

Diese Methode ist auch anwendbar bei Gegenwart von Kohlensäure, Chlor und organischen Substanzen. Die Einrichtung des erforderlichen Apparates ergibt sich aus Figur 25.

Die Waschflasche *B*, welche mit einem mit Luft gefüllten Gasometer in Verbindung steht, enthält concentrirte Schwefelsäure. Die beiden Trockenthürme *C* und *D* enthalten zur Hälfte gekörnten Natronkalk und gekörntes Chlorcalcium. *E*, 200—250 ccm Flüssigkeit fassend, dient znr Aufnahme und Zersetzung des Fluormetalls. *F* enthält concentrirte Schwefelsäure. In die eine Durchbohrung ist ein Thermometer eingesenkt, um die Temperatur beobachten zu können. Beide

Gefässe stehen auf einer Eisen- oder Asbestplatte. *G* und *H* dienen zur Entfernung der letzten Menge Wasser und etwa übergehender Salzsäure. Dieselben enthalten gekörntes Chlorcalcium und entwässerten Kupfervitriol. Am Boden des Gefässes *K* befindet sich Quecksilber, in welches das Rohr *R* kaum eintaucht. Ueber das Quecksilber ist Wasser geschichtet, welches zur Zersetzung des Fluorsiliciums dient. Man mengt

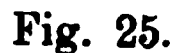
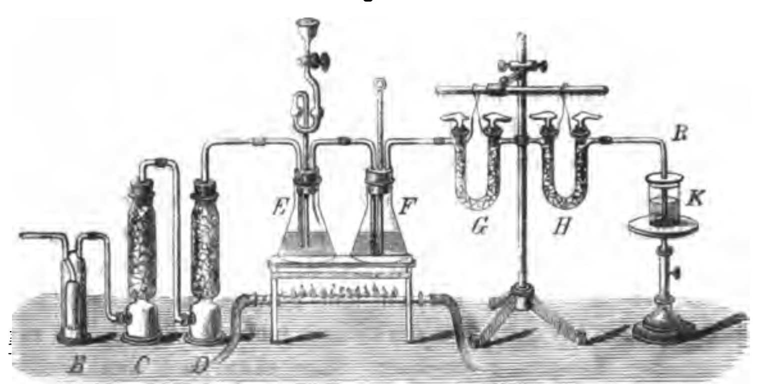


Fig. 25.



das abgewogene Mineral mit der 15fachen Menge Quarzsand, bringt das Gemenge in *E*, verbindet *E* mit *F* und giebt durch den Scheidetrichter circa 50 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu. Aus dem Gasometer lässt man nun einen langsamen Strom Luft (1—2 Luftblasen in der Secunde) durch den Apparat streichen, erhitzt *E* und *F* allmälig und steigert die Temperatur bis etwa 150°. Treten in *E* keine Gasbläschen mehr auf, so ist die Zersetzung beendet. Man lässt, ohne den Luftstrom zu unterbrechen, erkalten und titrirt schliesslich die in *K* befindliche Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilauge. (Siehe Titrirmethoden.)

6 Mol. Kaliumhydroxyd entsprechen 1 Mol. Kieselfluorwasserstoffsäure. 1 ccm Normalkalilauge entspricht demnach 0,019 g Fluor.

Im Laufe der Zersetzung der Fluorverbindung ist es nöthig, den sich in *K* bildenden Kieselsäurering mit Hülfe

eines Platindrahtes von Zeit zu Zeit vom Glasrohr zu entfernen.

Bestimmung des Chlors. Dasselbe wird in der salpetersauren Lösung von ungefähr 5 g Phosphorit als Chlorsilber bestimmt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure ist zu berücksichtigen, dass, wenn man die Flüssigkeit stark erhitzt oder beim Lösen verdunstet, Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben wird.

Bestimmung des Jods. Manche Phosphorite enthalten geringe Mengen von Jodcalcium. Zur Bestimmung des Jods erhitzt man circa 100 g Substanz in einer 500 ccm fassenden Retorte mit etwa 100 ccm concentrirter Schwefelsäure und leitet die Dämpfe in verdünnte Kalilauge. Nach ungefähr halbstündigem Kochen des Retorteninhaltes ist alles Jod im Destillate vorhanden. Man säuert letzteres mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an und fällt das Jod auf Zusatz von Palladiumchlorür oder Palladiumnitrat als Palladiumjodür (PdJ_2). Das Palladiumjodür wird nach 48 Stunden auf einem bei 80 ° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und bei 80 ° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Man kann auch den Niederschlag glühen und aus dem rückständigen Palladium das Jod berechnen.

In der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung des Destillats kann man das Jod auch maassanalytisch bestimmen. Zu diesem Zwecke versetzt man mit etwas Kaliumbichromat und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit. (Siehe Titrirmethoden: Natriumhyposulfit gegen Jodlösung.)

Bestimmung der Phosphorsäure. Bei der Werthbestimmung von Phosphoriten handelt es sich in den meisten Fällen nur um Bestimmung der vorhandenen Phosphorsäure. Enthält der Phosphorit Eisenoxyd etc. beigemengt, so zieht man vor, die Phosphorsäure in einer besonderen Menge entweder gewichtsanalytisch oder maasanalytisch zu bestimmen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung verwendet man 0,3—0,5 g Substanz, welche durch Digeriren mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht wird. Ist die Zersetzung beendet, so dampft man die Lösung im Wasserbade

ein, befeuchtet mit Salpetersäure, dampft wiederum ab und löst den Rückstand, nachdem derselbe auf Zusatz von etwas Salpetersäure erwärmt wurde, in Wasser.

In dieser nöthigenfalls vorher filtrirten Flüssigkeit wird die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat gefällt und genau wie S. 37 angegeben, als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Die Phosphorsäure lässt sich fast ebenso genau auch maassanalytisch bestimmen, und die nachfolgende Methode wird durchweg in der Praxis angewandt. Dieselbe basirt auf der Fällbarkeit der in essigsaurer Lösung befindlichen Phosphate durch Uranacetat. Der Punkt, wann alle Phosphorsäure in Uranylphosphat übergeführt ist, wird durch Kaliumeisencyanür ermittelt.

Die Ausführung dieser Methode ist in dem Capitel „Titrirmethoden“ beschrieben.

Den zu titrirenden Phosphorit löst man entweder in rauchender Chlorwasserstoffsäure oder in 5procentiger Schwefelsäure [1]) und entfernt bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure die überschüssige Säure fast vollständig durch Abdampfen, so dass nach dem Verdünnen mit Wasser noch eine klare Lösung entsteht. Den Rest der Chlorwasserstoffsäure stumpft man mit Ammoniak ab (wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist) und löst den hierdurch entstandenen Niederschlag auf Zusatz von Essigsäure. Schliesslich fügt man 10 ccm Natriumacetat hinzu, bringt die Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser auf dasselbe Volumen, wie bei der Titerstellung der Uranlösung und verfährt genau, wie an betreffender Stelle angegeben.

Sollen die Resultate der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure übereinstimmen mit denen der Gewichtsanalyse, so ist es nothwendig, dass die Titerstellung der Uranlösung und die Bestimmung von Phosphorsäure in Phosphaten

---

[1]) Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten, welche bedeutendere Mengen von Eisen oder Thonerde enthalten, empfiehlt es sich, 5procentige Schwefelsäure anzuwenden. Man filtrirt den aus Gyps, Kieselsäure, Eisenoxyd etc. bestehenden Rückstand ab, wäscht mit Wasser aus, macht das Filtrat mit Ammoniak oder Natronlauge alkalisch und versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Reaction.

überhaupt unter denselben Concentrationsverhältnissen ausgeführt werden. Geschieht solches nicht, so ist der Titerwerth der Uranlösung kein ganz bestimmter. Da man in den wenigsten Fällen diese Bedingungen erfüllen kann, so wird man bei genaueren Bestimmungen die Constanz der Titerwerthe innerhalb bestimmter Grenzen berücksichtigen müssen. Brookmann hat nun eine Correctionstabelle entworfen, welche die Titerwerthe der Uranlösung von 20—40 ccm angibt. Diese Tabelle ist von A. Haswell für einen Verbrauch von 1,2—20 ccm Uranlösung vervollständigt worden.

Brookmann benutzt einen mit Marke versehenen Kolben von 130 ccm Inhalt und bedient sich zur Erkennung der Endreaction einer Lösung von Ferrocyankalium, welche 0,35 g Salz in 4,5 ccm Wasser enthält. Derselbe constatirte, dass in Folge der erwähnten Verdünnung und der Anwesenheit von 12,5 ccm einer Lösung von Natriumacetat (siehe Capitel Titrirmethoden) 0,55 ccm Uranlösung (1 ccm = 0,005 g P_2O_5), bei Abwesenheit von Phosphorsäure, zur Hervorbringung der Endreaction erforderlich waren. Die nachfolgende Tabelle giebt also den Einfluss dieser Menge von Uranlösung bei einem Gebrauch von 2—40 ccm derselben an. Für die Uranlösung ergeben sich also folgende Titerwerthe:

1,2 ccm	Uranlösung	entsprechen	1 ccm	= 0,004167 g	P_2O_5
2,3 „	„	„	1 „	= 0,004347 „	„
3,3 „	„	„	1 „	= 0,004544 „	„
4,2 „	„	„	1 „	= 0,004762 „	„
5,1 „	„	„	1 „	= 0,004901 „	„
6,1 „	„	„	1 „	= 0,004918 „	„
7,1 „	„	„	1 „	= 0,004928 „	„
8,1 „	„	„	1 „	= 0,004938 „	„
9,1 „	„	„	1 „	= 0,004945 „	„
10,1 „	„	„	1 „	= 0,004950 „	„
11,1 „	„	„	1 „	= 0,004954 „	„
12,1 „	„	„	1 „	= 0,004958 „	„
13,1 „	„	„	1 „	= 0,004962 „	„
14,1 „	„	„	1 „	= 0,004964 „	„
15,1 „	„	„	1 „	= 0,004967 „	„
16,1 „	„	„	1 „	= 0,004968 „	„
17,1 „	„	„	1 „	= 0,004985 „	„

18,0 ccm	Uranlösung	entsprechen	1 ccm	= 0,005 g	P_2O_5
19,0 „	„	„	1 „	= 0,005 „	„
20,0 „	„	„	1 „	= 0,005 „	„
22,0 „	„	„	1 „	= 0,00502 „	„
23,0 „	„	„	1 „	= 0,00504 „	„
24,0 „	„	„	1 „	= 0,00505 „	„
25,0 „	„	„	1 „	= 0,00506 „	„
26,0 „	„	„	1 „	= 0,00507 „	„
27,0 „	„	„	1 „	= 0,00508 „	„
28,0 „	„	„	1 „	= 0,005085 „	„
29,0 „	„	„	1 „	= 0,00509 „	„
30,0 „	„	„	1 „	= 0,005095 „	„
31,0 „	„	„	1 „	= 0,0051 „	„
32,0 „	„	„	1 „	= 0,005105 „	„
33,0 „	„	„	1 „	= 0,00511 „	„
34,0 „	„	„	1 „	= 0,005115 „	„
35,0 „	„	„	1 „	= 0,00512 „	„
36,0 „	„	„	1 „	= 0,005125 „	„
37,0 „	„	„	1 „	= 0,00513 „	„
38,0 „	„	„	1 „	= 0,005135 „	„
39,0 „	„	„	1 „	= 0,00514 „	„
40,0 „	„	„	1 „	= 0,00514 „	„

Boronatrocalcit.

Bestandtheile: Kalk, Natron, Borsäure und Wasser, oft mit Chlorkalium, Chlornatrium und Natriumsulfat.

Bestimmung der Oxyde. Zur Bestimmung derselben ist es nothwendig, die Borsäure vorher zu verflüchtigen. Man übergiesst eine gewogene Menge der Substanz mit Fluorwasserstoffsäure und digerirt einige Zeit im Wasserbade. Nach dem Erkalten fügt man vorsichtig tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt allmälig, bis sämmtliche überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Hierdurch wird alle Borsäure als Borfluorid verflüchtigt und werden die Metalle in Sulfate umgewandelt.

Statt der Flusssäure kann man sich auch des Fluorammoniums bedienen, mit welchem man die Substanz innig mengt und nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure allmälig erhitzt.

Die Sulfate werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und der Kalk aus der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit als Calciumoxalat abgeschieden (S. 19).

Die Bestimmung der Alkalien wird ausgeführt, indem man das Filtrat vom Calciumoxalat zur Trockne bringt und den Rückstand vom Natrium- und Kaliumsulfat bestimmt, wobei zu berücksichtigen ist, dass zur Zersetzung der Hydrosulfate schliesslich auf Zusatz von Ammoniumcarbonat geglüht werden muss (S. 85).

Kalium neben Natrium bestimmt man nach S. 85.

Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure werden in der salpetersauren bezw. salzsauren Auflösung wie gewöhnlich als Chlorsilber (S. 24) und Baryumsulfat (S. 23) bestimmt.

Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Minerals neutralisirt man mit Ammoniak und fällt die erwärmte Flüssigkeit durch Ammoniumcarbonat in einigem Ueberschuss. Hat sich das Calciumcarbonat vollständig abgesetzt, so filtrirt man dasselbe ab und wäscht mit Wasser aus. Das Filtrat wird auf Zusatz von Kaliumhydroxyd (auf 1 Thl. der borsauren Verbindung $1^1/_2$ Thl. Kaliumhydroxyd) durch Abdampfen concentrirt, dann so viel Fluorwasserstoffsäure hinzugefügt, dass beim Erwärmen Dämpfe derselben entweichen, und schliesslich im Wasserbade zur Trockne gebracht. Extrahirt man den Rückstand mit einer Auflösung von Kaliumacetat, welche 20% von letzterem gelöst enthält, so bleibt alles Borfluorkalium ungelöst zurück. Dasselbe wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, zuerst mit der Auflösung von Kaliumacetat so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Chlorcalcium nicht mehr getrübt wird, dann das Kaliumacetat durch Auswaschen mit starkem Alkohol verdrängt.

Das Borfluorkalium ($KBFl_4$) wird bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Der Wassergehalt des Boronatrocalcits wird am Besten in der Art bestimmt, dass man eine abgewogene Menge desselben mit einer gewogenen Quantität von frisch geglühtem Bleioxyd mengt und erhitzt.

Boracit.

Enthält Magnesiumborat neben Chlormagnesium.

Zur Trennung der Magnesia von der Borsäure schmilzt man das Mineral mit dem 4fachen Gewicht von Kaliumcarbonat und laugt die Schmelze mit Wasser aus.

Die hierbei zurückbleibende Magnesia kann entweder nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, als solche gewogen oder in Magnesium-Ammoniumphosphat übergeführt werden (S. 25).

Die Borsäure wird im Filtrate wie vorhin, das Chlor in einer besonderen Menge der salpetersauren Lösung als Chlorsilber bestimmt (S. 24).

Enthält der Boracit Wasser (Stassfurthit), so kann dieses, wie bei Boronatrocalcit angegeben, bestimmt werden.

Analyse der Silicate.

Die kieselsauren Verbindungen lassen sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Säuren in zwei Gruppen bringen; man unterscheidet Silicate, welche durch Säuren zersetzt, und solche, welche durch Säuren nicht aufgeschlossen werden.

Zu der ersteren Gruppe gehören z. B.:

Allophan, Analcim, Botryolyth, Brewsterit, Chabasit, Cronstedtit, Datholith, Dioptas, Elaeolith, Gadolinit, Gehlinit, Helvin, Kieselwismutherz, Kieselzinkerz, Lievrit, Meerschaum, Mellinit, Mesotyp, Nephelin, Okenit, Orthit, Pectolith, Wernerit.

Zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten gehören:

Albit, Andalusit, Augit, Axinit, Beryll, Bimsstein, Chlorit, Cyanit, Dialag, Dichroit, Euklas, Feldspath, Kalium- und Magnesium-Glimmer, Granat, Karpholit, Labrador, Mangankiesel, Oligoklas, Pechstein, Perlstein, Petalit, Pinit, Serpentin, Sillimanit, Speckstein, Talk, Turmalin, Vesuvian.

Bestimmung der Kieselsäure in den durch Säuren zersetzbaren Silicaten.

Zur Zersetzung wendet man gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure, selten Salpetersäure (so z. B. bei Blei- oder silberhaltigen Silicaten) oder concentrirte Schwefelsäure (vorzüglich zur Aufschliessung von Aluminiumsilicaten) an. Ehe man indess zur eigentlichen Analyse übergehen kann, ist es nothwendig, das Silicat äusserst fein zu pulvern und nachher zu trocknen. Gewöhnlich kann man letzteres durch Erhitzen der Probe im Luftbade bei 100° C. bewirken. Verliert das Silicat aber bei dieser Temperatur schon gebundenes Wasser, so nimmt man das Trocknen bei niedrigerer Temperatur oder über concentrirter Schwefelsäure vor.

Man bringt eine abgewogene Menge des Pulvers in eine Platin- oder Porzellanschale, befeuchtet dasselbe gleichmässig mit Wasser, so dass ein dicker Brei entsteht, fügt Chlorwasserstoffsäure hinzu und erwärmt im Wasserbade, indem man fortwährend mit dem Glasstabe umrührt. Gewöhnlich scheidet sich die Kieselsäure als Gallerte ab und man kann sich mit Hülfe des Glasstabes leicht überzeugen, ob noch unzersetztes, hartes Mineral vorhanden ist oder nicht. Hierbei ist indess zu berücksichtigen, dass, wenn dem Silicate Gangart (Quarz) oder auch durch Säure nicht zersetzbare Silicate beigemengt sind, der durch Reiben mit dem Glasstabe entstehende kreischende Ton auch hiervon herrühren kann.

Bei der Zersetzung des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure wird der grösste Theil der Kieselsäure ausgeschieden (einige Silicate können sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig lösen), während ein Rest in der Chlorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure verdampft man in allen Fällen die Masse im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand so lange, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht und derselbe vollständig staubig trocken erscheint. Enthält das zu untersuchende Silicat weder Eisenoxyd noch Thonerde, so kann man



die im Wasserbade eingetrocknete Masse zweckmässig noch einige Zeit im Luftbade bei etwa 120° C. erhitzen.

In beiden Fällen wird der erkaltete Rückstand zur Lösung der Oxyde gleichmässig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und etwa eine halbe Stunde in dem bedeckten Gefässe erwärmt. Dann übergiesst man mit heissem Wasser, rührt einige Zeit um und filtrirt die Kieselsäure ab. Da die Kieselsäure die Poren des Filters verstopft, so ist es rathsam, dieselbe in der Schale vollständig durch Decantation mit heissem Wasser auszuwaschen und dann den Niederschlag auf's Filter zu spritzen.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält, selbst wenn das Trocknen des Rückstandes bei 120° C. bewirkt wurde, neben den Oxyden immer noch geringe Mengen von Kieselsäure gelöst. Bei genauen Analysen muss daher das Filtrat nochmals verdampft, und der Rückstand wie vorhin behandelt werden.

Nach dem Trocknen des Niederschlags wird die Kieselsäure geglüht und gewogen. Zu diesem Zwecke wickelt man den Niederschlag in das Filter ein und erhitzt denselben über der gewöhnlichen Gaslampe zuerst in einem Platintiegel, bis das Papier verkohlt ist (S. 18), dann stark über dem Gebläse. Zeigt sich nach dem Glühen der Inhalt von unverbrannter Papierkohle geschwärzt, so wird das Erhitzen in dem halb zugedeckten Tiegel über der einfachen Gaslampe fortgesetzt, bis der Inhalt rein weiss erscheint. Das Glühen der Kieselsäure über dem Gebläse darf nur in einem gut verschlossenen Tiegel geschehen, indem sonst durch den starken Luftzug bedeutende Mengen der Kieselsäure fortgeführt werden können.

In allen Fällen muss man sich überzeugen, ob die erhaltene Kieselsäure rein ist, oder ob dieselbe noch unzersetztes Mineral enthält. Dies geschieht am einfachsten, indem man einen Theil des Niederschlages mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium erhitzt[1]), wobei kein Rückstand bleiben darf. Wird ein Rückstand erhalten, so behandelt man den ganzen

[1]) Dieselben dürfen keine fixen Bestandtheile enthalten.



Niederschlag auf gleiche Art, erwärmt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure und fügt diese Lösung der chlorwasserstoffsauren Auflösung hinzu.

Einzelne Silicate enthalten Titansäure, welche mit der Kieselsäure ausgeschieden wird, vorausgesetzt, dass man den erhaltenen Abdampfungsrückstand nicht mit zuviel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, in welchem Falle die Titansäure grösstentheils in Auflösung geht. Zur Bestimmung der Titansäure schmilzt man den nach Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium erhaltenen Rückstand mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt nöthigenfalls ab und fällt die Titansäure durch anhaltendes Kochen des Filtrats, indem man einen Strom von Kohlensäure durchleitet und das verdunstende Wasser ersetzt. Die Titansäure wird mit Wasser ausgewaschen und unter Zusatz von etwas festem Ammoniumcarbonat geglüht. Ist ein Theil der Titansäure in die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes übergegangen, so befindet sich dieselbe in dem durch Ammoniak entstandenen Aluminium- oder Eisenhydroxydniederschlage. Man schmilzt den letzteren mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in kaltem Wasser und leitet in das Filtrat zur Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul, Schwefelwasserstoffgas ein. Nach vollendeter Reduction wird die Titansäure, wie oben angegeben, gefällt.

Natrolith (Mesotyp).

Silicat von Aluminium, Natrium mit Wasser, bisweilen mit kleinen Mengen von Eisen und Calcium.

Man digerirt das fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral mit Chlorwasserstoffsäure und verfährt genau, wie oben angegeben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man zum Kochen und fügt zur Fällung von Aluminium und Eisen kohlensäurefreies Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Dann setzt man das Erhitzen in dem bedeckten Gefässe im Wasserbade so lange fort, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt den Niederschlag von Alumi-

nium- und Eisenhydroxyd sofort ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht.

Ist die Menge von Calcium im Mesotyp einigermaassen bedeutend, so ist der erhaltene Niederschlag nicht ganz rein. Man säuert dann die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit mit Essigsäure an und neutralisirt die überschüssige Säure mit Ammoniak, so dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Oder man giesst die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch's Filter ab, löst den Niederschlag wieder in Chlorwasserstoffsäure, verdünnt stark mit Wasser und wiederholt die Fällung.

Das gewogene Aluminiumoxyd enthält alles Eisenoxyd und gewöhnlich noch geringe Mengen von Kieselsäure. Man digerirt den Niederschlag mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss durch Abdampfen und bestimmt das Eisen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit maassanalytisch.

Das Calcium wird in der vom Aluminiumhydroxyd abfiltrirten Lösung auf Zusatz von Ammoniumoxalat als Calciumoxalat abgeschieden und durch Glühen in Calciumoxyd übergeführt (S. 19). Je nach der Menge von Calcium kann leicht etwas Alkali in den Niederschlag übergehen. Zur Abscheidung von ganz reinem Calciumoxalat ist es deshalb nöthig, den Niederschlag nach dem Filtriren wieder in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und nochmals zu fällen.

Das Filtrat enthält nunmehr neben den Ammoniumsalzen das Natrium als Chlornatrium. Man verdampft dasselbe in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und bestimmt das Chlornatrium, indem man den erhaltenen Rückstand in einen gewogenen Platintiegel bringt und denselben bei aufgelegtem Deckel schwach erhitzt (S. 38).

Der Wassergehalt des Minerals wird ermittelt, indem man das bei 100° C. getrocknete Pulver im Platintiegel bis zum constanten Gewicht glüht. Es ist zweckmässig, hierzu gröbliches Pulver oder kleine Stückchen des Minerals zu verwenden, da feines Pulver leicht durch den Luftzug der Lampe fortgerissen wird.

Prehnit.

Wasserhaltiges Aluminium-Calciumsilicat, gewöhnlich mit varriirenden Mengen von Eisen, Mangan und Alkalien.

Die Analyse kann wie die des Natroliths ausgeführt werden, nur ist hierbei eine zweimalige Ausfällung des Aluminiums und des Calciums unbedingt erforderlich.

Da der Prehnit gewöhnlich nur geringe Mengen von Manganoxydul enthält (bis 0,3%), so kann dieses in der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium als Schwefelmangan gefällt und als Sulfat bestimmt werden (S. 34).

Das Filtrat vom Schwefelmangan wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Die Alkalien bestimmt man in dem Filtrate wie gewöhnlich.

Bei der Wasserbestimmung ist zu berücksichtigen, dass manche, organische Substanzen enthaltende Varietäten des Prehnits sich beim Erhitzen schwärzen und nach und nach weiss brennen. In diesem Falle muss das Wasser durch directe Wägung desselben bestimmt werden (S. 46).

Will man die vorhandenen organischen Substanzen direct bestimmen, so kann dies nach einer weiter unten angegebenen Methode geschehen, indem man eine gewogene Menge des Minerals mit Kupferoxyd gemengt in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt und die gebildete Kohlensäure wägt.

Datolith.

Wasserhaltiges Calciumsilicat mit Calciumborat, bisweilen mit Aluminium und Magnesium.

Man behandelt das fein geriebene und getrocknete Mineral, wie bei Natrolith angegeben, und fällt in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit zuerst Aluminium mit kohlensäurefreiem Ammoniak. Das Aluminiumhydroxyd ist stets borsäurehaltig.

Um die Borsäure zu entfernen, übergiesst man den trockenen Niederschlag im Platintiegel mit Fluorwasserstoffsäure oder mengt denselben mit Fluorammonium, fügt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt, wodurch die Borsäure als Borfluorid vollständig verflüchtigt wird. Zur Verjagung der Schwefelsäure setzt man das Erhitzen noch einige Zeit auf Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat fort.

Das Calcium wird in der vom Aluminiumhydroxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit als Calciumoxalat abgeschieden (S. 19); und das Magnesium in dem Filtrat als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt (S. 25).

Die Borsäure wird gewöhnlich aus dem Verlust berechnet. Will man dieselbe direct bestimmen, so mengt man eine gewogene Menge des Silicats mit der vierfachen Menge von Kaliumcarbonat und schmilzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, der filtrirte Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und in dem Filtrat Kieselsäure, Aluminium und Calcium durch Ammoniumcarbonat und die letzten Reste von Kieselsäure mit Zinkoxydammoniak abgeschieden. (Siehe S. 133.) Die schliesslich resultirende, von Kieselsäure, Thonerde und Kalk vollständig befreite Lösung wird mit Fluorwasserstoffsäure übersättigt und in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Behandelt man den Rückstand mit einer 20procentigen Lösung von Kaliumacetat, so bleibt das Bor als Borfluorkalium zurück, welches, wie S. 140 angegeben wurde, als solches bestimmt wird.

Der Wassergehalt des Datoliths wird, wie bei Natrolith angegeben, bestimmt.

Olivin.

Eisen-Magnesiumsilicat.

Das getrocknete Mineral wird mit Chlorwasserstoffsäure digerirt und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden. Der Rückstand darf indess nur im Wasserbade bis zur staubigen Trockne erhitzt werden, indem beim stärkeren Erhitzen ein Theil des Eisenoxyds nach dem Behandeln mit Chlor-

wasserstoffsäure ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat wird zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure erwärmt und das Eisen aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt (S. 22).

In der vom Eisenhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man Magnesium durch Natrium-Ammoniumphosphat (S. 25). Enthält der Olivin Aluminium, so repräsentirt der gewogene Niederschlag das Gewicht von Eisenoxyd und Thonerde. Man bestimmt dann in einer besonderen Menge das Eisen maassanalytisch.

Manche Olivine enthalten geringe Mengen von Kupfer, Zinn, Mangan und Nickel. In diesem Falle scheidet man die beiden ersteren Metalle in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ab. Ist die Menge der erhaltenen Schwefelmetalle einigermaassen erheblich, so kann man dieselben mit einer Auflösung von Schwefelnatrium digeriren. Das Zinn wird dann in der filtrirten Flüssigkeit nach S. 70 bestimmt und das ungelöst zurückbleibende Schwefelkupfer als solches gewogen.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak und wenigen Tropfen Schwefelammonium, filtrirt die Schwefelmetalle ab und behandelt dieselben mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser. Das rückständige Schwefelnickel wird bei Luftzutritt geglüht und das NiO gewogen. Aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung scheidet man das Mangan als Schwefelmangan ab.

Lievrit.

Eisenoxyd-Eisenoxydul-Calciumsilicat, gewöhnlich mit kleinen Mengen von Aluminium und Mangan.

Man zersetzt das Mineral mit Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung ab. (Siehe Olivin S. 147.)

Das Filtrat von Kieselsäure wird zur Oxydation des Eisens mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure erwärmt

und das Eisen in der mit Natriumcarbonat fast neutralisirten Flüssigkeit auf Zusatz von Natriumacetat gefällt (S. 102).

Der Eisenniederschlag enthält sämmtliche Thonerde und gewöhnlich noch eine geringe Menge von Kieselsäure. Zur Abscheidung der letzteren digerirt man den schwach geglühten und gewogenen Niederschlag mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, dampft den Ueberschuss ab und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser. Die Menge von Aluminiumoxyd ergibt sich, wenn man die erhaltene Kieselsäure, sowie die Gesammtmenge des Eisens, auf Eisenoxyd berechnet, von dem gefundenen Gewicht in Abzug bringt.

Ist das Eisenoxyd durch zu starkes Glühen nicht mehr in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, so bringt man dasselbe durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Auflösung.

Die vom Eisenacetat abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man zur Fällung des Calciums mit Ammoniumoxalat (S. 19) und scheidet im Filtrat das Mangan nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak als Schwefelmangan ab (S. 34).

Zur Bestimmung des Eisenoxyds neben Eisenoxydul kann man ähnlich, wie früher angegeben (Magneteisenstein S. 111), verfahren. Man löst das Mineral im Kohlensäurestrom in Chlorwasserstoffsäure, bringt die Lösung, ohne die Kieselsäure abzufiltriren, auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in der einen Hälfte das Eisenoxydul und in dem Rest das Eisenoxyd maassanalytisch.

Ultramarin.

Bestandtheile: Aluminium, Natrium, Kieselsäure und Schwefel, in der Regel mit geringen Mengen Eisen, Calcium, Kalium, Schwefelsäure und Chlor.

Man digerirt das vorher getrocknete Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Kieselsäure (Thon) nebst Schwefel ausgeschieden wird. Nach vollständiger Zersetzung wird die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden, und der Niederschlag von Kieselsäure und Schwefel geglüht, wodurch letzterer verflüchtigt wird.

Die Kieselsäure muss in jedem Falle auf Reinheit geprüft werden. (S. 143.)

In der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum (S. 21) und in dem Filtrat den Ueberschuss an letzterem mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Thonerde wird in der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung durch doppelte Fällung mit Ammoniak ausgeschieden und die in dem Niederschlage etwa noch vorhandene Kieselsäure nach S. 145 abgeschieden. Da bei Gegenwart von Schwefelsäure diese stets in den Thonerdeniederschlag übergeht, so muss derselbe stark geglüht werden (S. 90), wodurch das etwa vorhandene Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure unlöslich wird; dann schmilzt man zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens den Niederschlag mit Kaliumhydrosulfat und filtrirt die nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser zurückbleibende Kieselsäure ab oder nimmt die Bestimmung des Eisens in einer besonderen Menge der Substanz vor.

Zur Bestimmung des Calciums wird die vom Thonerdeniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniumoxalat versetzt und das Calciumoxalat, wie S. 19 angegeben, bestimmt.

Das vom Calciumniederschlage erhaltene Filtrat wird zur Bestimmung der Alkalien zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Verjagung der Ammoniumsalze geglüht und die erhaltenen Sulfate gewogen (S. 88).

Bestimmung des Gesammtschwefels. Die Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure kann nach der S. 129 angegebenen Methode ausgeführt werden, oder man fügt zu dem feinen Ultramarinpulver etwas Kaliumchlorat und übergiesst mit Salpetersäure (circa 25 ccm) vom spec. Gewicht 1,36. Die mit einem Uhrglas oder Trichter bedeckte Schale wird im Wasser- oder Sandbade erwärmt und von Zeit zu Zeit etwas Kaliumchlorat zugegeben. Ist die Oxydation vollendet, so versetzt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und dampft im Wasserbade zur Trockne ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Schwefelsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt (S. 21).

Enthält die zu fällende Flüssigkeit noch unzersetztes Kaliumchlorat oder auch Nitrate, so ist das erhaltene Baryumsulfat mit Baryumchlorat oder Nitrat verunreinigt. Das Baryumchlorat lässt sich entfernen, wenn das geglühte Baryumsulfat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt wird; das Baryumnitrat wird durch Chlorwasserstoffsäure indess nur unvollständig entfernt.

Bei Anwendung jener Methode muss man daher Sorge tragen, dass die Nitrate vor der Fällung mit Chlorbaryum vollständig zersetzt sind. Dies lässt sich erreichen, wenn man die salpetersaure Lösung wiederholt auf Zusatz von starker Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockne bringt.

Es muss selbstverständlich bei der Berechnung der Analyse die Menge von Schwefelsäure, welche als solche in der Substanz enthalten ist, von der durch Oxydation der Schwefelverbindung gebildeten in Abzug gebracht werden.

Zur Bestimmung des im Ultramarin enthaltenen freien Schwefels extrahirt man eine abgewogene Probe mit reinem Schwefelkohlenstoff, welcher nach dem Verdunsten den Schwefel zurücklässt. Derselbe wird bei 100 ° C. getrocknet und gewogen.

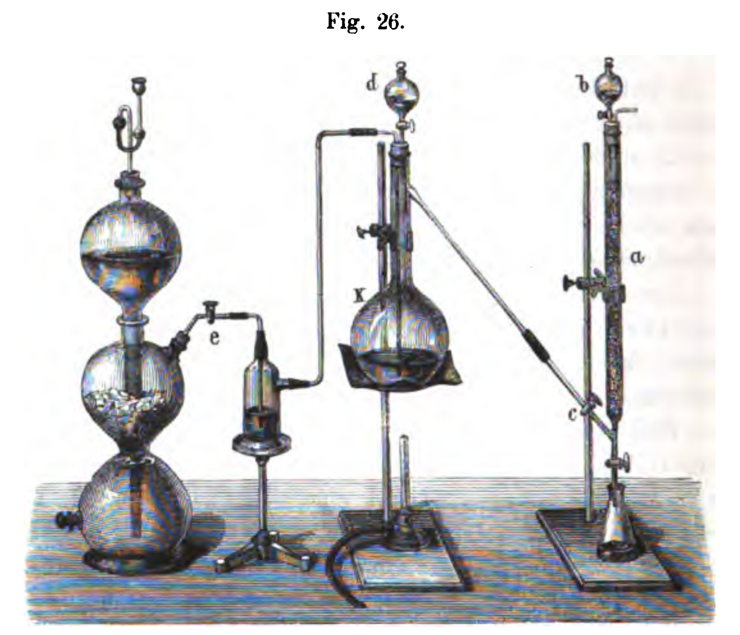
Will man die Menge von Schwefel bestimmen, welche beim Uebergiessen des Ultramarins mit Chlorwasserstoffsäure als Schwefelwasserstoffgas entweicht, so führt man letzteres allein in Schwefelsäure über.

Zur Ausführung dieser Operation kann man den in Fig. 26 abgebildeten oder auch den früher (S. 68) beschriebenen Apparat benutzen. Der ungefähr 500 ccm fassende Siedekolben *K* steht einerseits mit einem Wasserstoff- oder Kohlensäureentwickelungs-Apparate und andererseits mit der mit Glasperlen gefüllten Absorptionsröhre *a* in Verbindung. Letztere kann durch eine Bürette mit seitlichem Zuflussrohr ersetzt werden und ist etwa 60 cm lang und 2 cm weit. Der Scheidetrichter *b* ist mit einer ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung (siehe S. 68) oder, was indess nicht vorzuziehen ist, einer Auflösung von Brom in Bromkalium (S. 66 Anm.) und der Scheidetrichter *d* mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt. Zur Absorption der bei der Zersetzung frei werdenden Bromdämpfe

ist die zweite Durchbohrung des auf *a* befestigten Kork- (nicht Gummi-)stopfens mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr versehen (in der Zeichnung nur angedeutet), dessen Ende in einen mit verdünnter Natronlauge angefüllten Cylinder eben eintaucht.

Ist der Apparat zusammengesetzt, so bringt man zuerst die gewogene Probe Ultramarin und dann so viel Wasser in

Fig. 26.



den Kolben *K*, dass das zum Einleiten von reinem Wasserstoffgas oder Kohlensäure bestimmte, rechtwinklig gebogene und bis auf den Boden des Kolbens gehende Glasrohr in dasselbe eintaucht. Dann lässt man aus dem am untern Ende zu einer Spitze ausgezogenen Scheidetrichter *b* tropfenweise Wasserstoffsuperoxyd oder Bromlösung in *a* einfliessen, so dass der untere verengte Theil der Röhre gefüllt wird, und öffnet allmälig den Hahn des Trichters *d*. Ist auf weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine Gasentwickelung mehr sichtbar, so wird der Inhalt des Kolbens langsam zum Kochen er-

hitzt, während man gleichzeitig den Glashahn bei *e* öffnet und einen continuirlichen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit hindurchgehen lässt, bis alles Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben ist. Letzteres wird durch Wasserstoffsuperoxyd oder Brom vollständig in Schwefelsäure übergeführt. Wendet man Brom an, so wird in dem Maasse, als die Oxydation stattfindet, die in der Absorptionsröhre befindliche Lösung entfärbt. Man lässt dieselbe in ein unterstehendes Becherglas ab und ersetzt sie gleichzeitig durch Oeffnen des Glashahnes des Trichters *b*. Damit alles Schwefelwasserstoffgas zu Schwefelsäure oxydirt wird, muss man dafür sorgen, dass die obere Hälfte der im Rohre *a* befindlichen Glasperlen während des ganzen Versuchs mit noch unzersetzter Oxydationsflüssigkeit befeuchtet ist, was leicht gelingt, wenn man dieselbe fortwährend tropfenweise ausfliessen lässt und gleichzeitig die im unteren Theile der Röhre angesammelte Flüssigkeit ablässt. In keinem Falle darf sich so viel Flüssigkeit in *a* ansammeln, dass dieselbe beim eventuellen Zurücksteigen in *K* gelangen kann. Es ist dies auch schon deshalb zu vermeiden, weil sonst das Wasserstoffgas oder die Kohlensäure nicht im Stande ist, den Druck der in *a* befindlichen Flüssigkeit zu überwinden.

Nach beendeter Zersetzung spült man die Röhre mit Wasser aus, entfernt bei Anwendung von Brom den Ueberschuss an letzterem durch Eindampfen, und bestimmt die Schwefelsäure wie gewöhnlich. Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd siehe S. 66.

Der Chlorgehalt des Ultramarins wird wie gewöhnlich bestimmt.

Eisenfrischschlacke.

Bestandtheile: Eisenoxydul, Eisenoxyd, metallisches Eisen, Manganoxydul, Kupferoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Titansäure.

Man zersetzt die feingepulverte, bei 100° C. getrocknete Schlacke mit Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kiesel-

säure, wie beim Natrolith angegeben, ab (S. 144). Bei Anwesenheit von Titansäure geht diese in den Kieselsäure-Niederschlag über. (Siehe S. 104.)

Die Methode der Analyse ergibt sich aus dem bei der Analyse der Eisenerze Gesagten, weshalb ich hierauf verweise.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul neben -oxyd verwendet man eine besondere Menge, welche man am Besten durch concentrirte Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre zersetzt. Bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung der Schlacke ist, wenn das vorhandene Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt werden soll, das S. 94 Mitgetheilte zu beachten.

Enthält die Schlacke metallisches Eisen, so bringt man zur Bestimmung desselben circa 5 g in eine kleine Platinschale und übergiesst mit einer Auflösung von krystallisirtem Kupfersulfat [1]). Es wird hierdurch eine dem Eisen entsprechende Menge von metallischem Kupfer ausgeschieden [2]). Nach längerem Stehen und häufigem Umrühren wird das Kupfer nebst unzersetzter Schlacke abfiltrirt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und der Rückstand zur Lösung des Kupfers mit Salpetersäure digerirt. Man entfernt die Salpetersäure durch Abdampfen und bestimmt das Kupfer nach S. 50.

Enthält die Schlacke an und für sich Kupfer, so ist die entsprechende Menge desselben in Abzug zu bringen.

Die vorstehende Methode liefert nur zuverlässige Resultate, wenn in der Schlacke keine Substanzen vorhanden sind, welche aus der Lösung des Kupfervitriols unlösliche Kupferverbindungen ausscheiden.

G. Neumann hat zur Bestimmung des metallischen Eisens eine Methode angegeben, welche auf Ermittelung des durch Säure sich entwickelnden Wasserstoffs basirt:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man den in

---

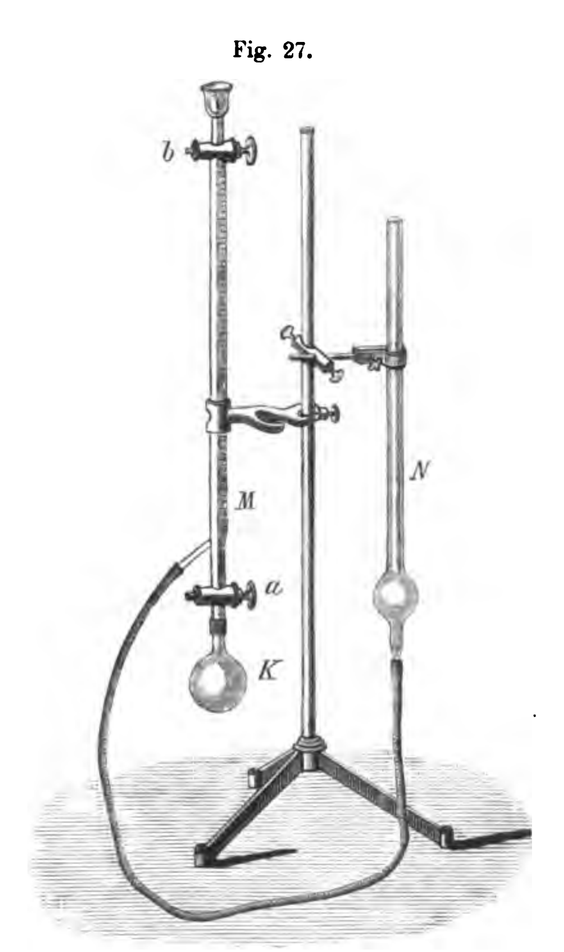
[1]) 10 g Kupfervitriol in 1 Liter Wasser.

[2]) $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$.

Fig. 27, abgebildeten Apparat [1]) dessen Einrichtung leicht ersichtlich ist.

Man bringt die zu untersuchende Substanz in das Kölbchen *K*, füllt dasselbe fast bis zum Rande mit Wasser und ver-

Fig. 27.



bindet mit der Messröhre *M*. Man lässt nun aus der Niveauröhre *N*, durch Heben derselben, bei geöffnetem Hahn *a*, so viel Wasser in *K* eintreten, dass die Bohrung des Hahnes *a*

[1]) Zu beziehen durch die Handlung von C. Heinz in Aachen.

mit Wasser gefüllt ist. Der Hahn *a* wird nun geschlossen, die Niveauröhre mit Säure gefüllt und durch Heben derselben die Messröhre *M* angefüllt; der Hahn *b* wird alsdann geschlossen. Man öffnet nun *a*, um eine Mischung der Säure mit dem Inhalt des Kölbchens *K* zu bewirken, in Folge dessen Gasentwickelung eintritt. Zur vollständigen Zersetzung der Schlacke ist es erforderlich, den Inhalt von *K* längere Zeit zu erwärmen, bis keine Gasentwickelung mehr sichtbar ist. Das Wasserstoffgas sammelt sich in *M* an und wird dessen Volumen nach dem Erkalten und Einstellen der Niveauröhre *N* abgelesen.

Ueber die Reduction des abgelesenen Gasvolumens auf 0° und 760 mm Barometerstand siehe Bestimmung des Stickstoffs in Roheisen.

Entwickelt die zu untersuchende Substanz ausser Wasserstoff Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxydgas, so lässt man nach vollendeter Zersetzung, während man das Niveaurohr *N* tief stellt, durch Oeffnen von *a*, mit Lackmustinctur gefärbte Kalilauge einfliessen und zwar so lange, bis die blaue Färbung der Tinctur bestehen bleibt. Die beiden erwähnten Gase werden hierdurch vollständig absorbirt.

Es ist selbstverständlich, dass bei Gegenwart von metallischem Eisen, welches beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure als Eisenchlorür in Lösung geht, die Menge des letzteren bei Berechnung des direct bestimmten Eisenoxyduls berücksichtigt werden muss.

Die Bestimmung von Phosphorsäure und Schwefelsäure geschieht nach S. 106 u. 107.

Kupfer- und Bleischlacken.

Bestandtheile: Eisenoxydul, Thonerde, Manganoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, Baryt, Kalk, Magnesia, Alkalien, Kieselsäure, Schwefelsäure und Schwefel[1]).

[1]) Ausserdem können in diesen Schlacken enthalten sein: Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Kobalt, Nickel etc. In Betreff der Bestimmung dieser Körper verweise ich auf die Analyse von Weichblei und Schwarzkupfer.

Die Bestimmung der Oxyde lässt sich leicht nach der bei Psilomelan (S. 119) angeführten Methode ausführen. Man zersetzt die Schlacke entweder mit Salpetersäure oder mit einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure, wie S. 142 angegeben, ab.

Bei grösseren Mengen von Bleioxyd kann sich mit der Kieselsäure auch Chlorblei krystallinisch ausscheiden, welches durch Auswaschen mit Wasser nur langsam in Auflösung geht. In diesem Falle wird die rückständige Kieselsäure wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann erst auf's Filter gebracht.

Bei Gegenwart von Baryum geht dasselbe als Sulfat in die Kieselsäure über. Man erwärmt den gewogenen Niederschlag mit Fluorwasserstoffsäure oder mengt mit Fluorammonium (S. 160) und verflüchtigt die Kieselsäure als Fluorid durch Erhitzen. Das rückständige Baryumsulfat wird gewogen und die Kieselsäure aus der Differenz gefunden.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und führt die Metalle in oxalsaure Salze über. Fällt man schliesslich auf Zusatz von Essigsäure, so erhält man die oxalsauren Verbindungen von Mangan, Kupfer, Blei (Wismuth, Zink, Kobalt, Nickel), Calcium und Magnesium; die überstehende Flüssigkeit enthält alles Eisen, Aluminium und die geringen Mengen von Arsen und Antimon, welch' letztere am Besten in einer besonderen Probe nach S. 127 bestimmt werden. Eisen und Aluminium werden in der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt und wie S. 131 u. 105 angegeben bestimmt. Die oxalsauren Verbindungen von Mangan, Kupfer etc. führt man durch Glühen in Oxyde über, löst in Chlorwasserstoffsäure und fällt Kupfer und Blei mit Schwefelwasserstoffgas. Die Schwefelmetalle werden filtrirt, ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und Kupfer und Blei nach S. 49 getrennt.

In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man zuerst das Mangan als Schwefelmangan (S. 103 u. 34), dann Calcium als Oxalat (S. 103 u. 19) und schliesslich Magnesium als Magnesium-Ammoniumphosphat ab (S. 25).

Die Bestimmung der Metalle kann auch nach folgender

Methode ausgeführt werden. Man scheidet zunächst die Kieselsäure (mit Baryumsulfat), wie oben angegeben, ab und verdampft das Filtrat, zur Bestimmung des Blei's auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur Verjagung der Chlorwasserstoffsäure. Das Bleisulfat wird nach S. 49 bestimmt.

Bei grossem Eisengehalt geht beim Eindampfen leicht etwas davon in den Bleiniederschlag über. Es ist daher vorzuziehen, das Abdampfen nur bis zur Verjagung der grössten Menge von Chlorwasserstoffsäure zu bewirken, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak zu versetzen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und letzteren wieder in verdünnter Schwefelsäure zu lösen. Zur vollständigen Fällung des Bleisulfats fügt man $^1/_3$ Volumen Alkohol hinzu.

Das Kupfer wird in der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit nach Verjagung des Alkohols mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelkupfer bestimmt (S. 50). Bei Anwesenheit von Antimon oder Arsen muss jenes vorher mit Schwefelnatrium digerirt werden, wodurch letztere in Auflösung gehen (S. 124).

Hat man in der vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit den Schwefelwasserstoff verjagt und das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt, so scheidet man letzteres als basisches Carbonat oder Acetat ab (S. 101) und bestimmt im Filtrate Mangan, Kalk und Magnesia nach S. 102.

Sind in der Schlacke Alkalien enthalten, so werden diese am Besten in einer besonderen Probe bestimmt. Man fällt die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und das Filtrat mit Schwefelammonium und Ammoniumoxalat. In der abfiltrirten Flüssigkeit zersetzt man das überschüssige Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure, filtrirt nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs den ausgeschiedenen Schwefel ab, verdampft zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und trennt Magnesia von den Alkalien nach S. 87. Die Alkalien werden in der vom Magnesiumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit als Sulfate bestimmt. In Betreff der Trennung des Kaliumsulfats von Natriumsulfat siehe S. 88.

Entwickelt die Schlacke auf Zusatz einer verdünnten Säure Schwefelwasserstoffgas, so verfährt man zur Bestimmung desselben nach S. 151.

Die Bestimmung der Schwefelsäure wird in einer besonderen Probe vorgenommen.

Bestimmung der Kieselsäure in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten.

Mengt man ein Silicat mit Natrium- oder Kaliumcarbonat und schmilzt, so entsteht durch Aufnahme von Alkali ein durch Säuren zersetzbares Silicat. Das Schmelzen hat also den Zweck, dem ersteren einen Theil der Kieselsäure zu entziehen und dasselbe in ein durch Säuren zersetzbares Silicat überzuführen.

Um die Zersetzung eines Silicats nach dieser Methode auszuführen, mengt man die fein gepulverte, bei 100 ° C. getrocknete Substanz in einem Platintiegel, mit Hülfe eines Platinspatels oder Glasstabes, mit dem 9—10fachen Gewichte eines Gemisches von Natrium- und Kaliumcarbonat (5 : 7) und schmilzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und die Masse ruhig fliesst. Bedient man sich hierzu des einfachen Bunsen'schen Brenners, so nimmt die Zersetzung etwa eine halbe Stunde in Anspruch, während bei Anwendung der Gebläselampe dieselbe in kürzerer Zeit (etwa 10 Minuten) ausgeführt werden kann. Hat man eine Platinschale zur Verfügung, so giesst man den flüssigen Inhalt des Tiegels in dieselbe aus, oder man verfährt nach S. 47. Die Schmelze übergiesst man in einem Becherglase mit der 20—30fachen Menge Wasser und weicht dieselbe durch Erwärmen im Wasserbade auf. Dann fügt man nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzu, so lange noch eine Zersetzung wahrzunehmen ist, und spült den Inhalt des Tiegels ebenfalls mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu der Hauptlösung. Findet nach weiterem Zusatz von Säure kein Aufbrausen mehr statt, so wird die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, wodurch die letzten Reste des Silicats zersetzt werden und die absorbirte Kohlensäure

ausgetrieben wird. Um nun die in die chlorwasserstoffsaure Lösung übergegangene Kieselsäure abzuscheiden [1]), wird die Flüssigkeit in einer Platin- oder Porzellanschale verdampft und der Rückstand im Wasserbade oder im Luftbade bei 120° C. erhitzt, bis derselbe staubig trocken erscheint. Im Uebrigen verfährt man, wie S. 142 angegeben wurde. Um sicher zu sein, dass die vorhandenen Oxyde vollständig in Lösung gehen, ist es rathsam, die nach dem Behandeln des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser in der Schale zurückbleibende Kieselsäure noch einige Male mit erwärmter Chlorwasserstoffsäure auszuziehen und dann erst auf's Filter zu bringen.

Die durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig gereinigte Kieselsäure wird nach dem Trocknen geglüht und gewogen (S. 143).

Bestimmung der Alkalien in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten.

Bei der Aufschliessung eines Silicates mit Alkalicarbonaten ist die Bestimmung der in dem Silicat enthaltenen Alkalien natürlicherweise ausgeschlossen, und man muss hier ein anderes Zersetzungsmittel in Anwendung bringen. Man wendet entweder ein Gemisch von Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure oder reine Fluorwasserstoffsäure oder auch Fluorammonium an [2]).

Erwärmt man ein Silicat mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium, so bildet sich flüchtiges Siliciumfluorid; die Metalle bleiben als ein Gemenge von Fluoriden mit Siliciumfluoriden im Rückstand und gehen durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Zersetzung genannter Verbindungen als Sulfate in Auflösung.

---

[1]) Unter Umständen kann die Kieselsäure auch in der angewandten Säure ganz gelöst bleiben, besonders bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkalicarbonat, oder auch dann, wenn nur wenig Kieselsäure vorhanden ist.

[2]) Ich will an dieser Stelle gleich bemerken, dass das Aufschliessen der Silicate mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium durch vorheriges Glühen derselben sehr erleichtert wird.

Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure. Man übergiesst das fein gepulverte und getrocknete Silicat in einer Platinschale mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure oder besser mit einem Gemisch von Schwefelsäure (gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und Wasser) und concentrirter Fluorwasserstoffsäure (1 Thl. Schwefelsäure mit 2—3 Thln. Fluorwasserstoffsäure) und erwärmt bis fast zum Sieden. Ist die Zersetzung vollendet[1]), so verdampft man zur Trockne und erhitzt bis zur vollständigen Verjagung der Schwefelsäure, wobei indess die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werden darf, weil hierdurch einzelne Oxyde (Thonerde, Eisenoxyd) nur sehr schwer in Auflösung gehen.

Nach dem Erkalten erwärmt man den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und setzt das Erhitzen unter Hinzufügung von Wasser noch einige Zeit hindurch fort. Bleibt hierbei ein Theil ungelöst, so kann derselbe noch von unzersetzter Substanz, bei Gegenwart von Baryum, aber auch von Baryumsulfat herrühren. Der Rückstand ist dann qualitativ zu prüfen, und muss eventuell das Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure wiederholt werden.

Zersetzung mit Fluorammonium. Die Anwendung des Fluorammoniums zur Zersetzung der Silicate hat vor der der Fluorwasserstoffsäure wesentliche Vorzüge, indem dasselbe leichter rein darstellbar ist und auch einzelne Silicate, welche durch Fluorwasserstoffsäure nur langsam angegriffen, durch Glühen mit Fluorammonium leicht zerlegt werden.

Man mengt das fein gepulverte, trockene Silicat in einem Platintiegel mit der 7—8fachen Menge von Fluorammonium, befeuchtet die Masse mit etwas Wasser und erwärmt im Wasserbade, bis dieselbe vollständig trocken geworden ist. Dann erhitzt man über einer kleinen Gasflamme, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Zur Zersetzung der Fluor- und Siliciumfluormetalle fügt man zu dem Rückstand einige Tropfen

---

[1]) Die meisten Silicate werden hierbei sehr rasch zersetzt und ist die Zersetzung schon nach etwa 5—10 Minuten vollendet.

concentrirte Schwefelsäure, entfernt den Ueberschuss durch schwaches Glühen und löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure.

Feldspath.

Kalium-Natrium-Aluminiumsilicat mit Eisen, Calcium und Magnesium.

Zur Bestimmung von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia wird das fein gepulverte, bei 100 ° C. getrocknete Mineral mit dem 4—5fachen Gewicht von Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure genau, wie S. 159 angegeben, bestimmt.

In dem Filtrat von Kieselsäure wird die Thonerde durch 2malige Fällung mit kohlensäurefreiem Ammoniak (siehe Natrolith S. 144) von Kalk und Magnesia getrennt. Bei Gegenwart von Eisenoxyd kann dieses nach dem Auflösen des geglühten Niederschlages in Chlorwasserstoffsäure oder nach stattgehabtem Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat maassanalytisch bestimmt werden. Ist die Menge von Eisen ziemlich bedeutend, so bestimmt man dasselbe besser in einer besonderen Probe der Substanz.

Die nach dem Auflösen des geglühten Thonerdeniederschlages in Chlorwasserstoffsäure zurückbleibende Kieselsäure muss von dem Gewicht desselben in Abzug gebracht, resp. zu der gefundenen Kieselsäure addirt werden.

Kalk und Magnesia werden in der vom Aluminiumhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniumoxalat (S. 19) resp. Phosphorsalzlösung (S. 25) abgeschieden.

Bestimmung der Alkalien. Man zersetzt das Mineral mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium und verfährt, wie oben angegeben. In der erhaltenen chlorwasserstoffsauren Lösung fällt man das Aluminium durch Ammoniak und in dem Filtrat den Kalk mit Ammoniumoxalat. Das Filtrat vom Calciumoxalat versetzt man zur Entfernung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum, fällt den Ueberschuss des letzteren im Filtrate mit Ammoniumcarbonat (S. 23) und schlägt zur

Trennung des Magnesiums von den Alkalien das S. 87 beschriebene Verfahren ein.

Die Bestimmung von Kalium neben Natrium wird mittelst Platinchlorid ausgeführt (S. 85).

Thon [1]).

Wasserhaltiges Aluminiumsilicat, stets mit variirenden Mengen von Eisenoxyd (auch Oxydul), Mangan, Calcium, Magnesium (oft als Carbonate vorhanden), Alkalien, organischen Stoffen und Quarzsand (Titansäure) [2]).

Zur Bestimmung der Kieselsäure mengt man den sehr fein gepulverten Thon mit der 9—10fachen Menge von Kalium-Natriumcarbonat (S. 159) und schmilzt. Die Lösung der Schmelze wird zur Abscheidung und Bestimmung der Kieselsäure [3]) genau wie S. 159 angegeben, behandelt und in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, Aluminium und Eisen mit Ammoniak gefällt (siehe S. 105). Um den gewogenen Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd auf einen Gehalt an Kieselsäure zu prüfen, bezw. das Eisen in demselben zu bestimmen, digerirt man denselben mit Schwefelsäure (8 Theile concentrirte Schwefelsäure und 3 Thle. Wasser), filtrirt die ungelöst zurückbleibende Kieselsäure ab und titrirt im Filtrate das Eisen nach vorheriger Reduction mit Zink, mit Kaliumpermanganat. (Siehe Titrirmethoden.)

In der vom Aluminium-Eisenhydroxyd-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Calcium als Oxalat (S. 19),

---

[1]) In Betreff der mechanischen Analyse des Thons verweise ich auf Fresenius' Abhandlung: „Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone". Journ. für pract. Chemie 57. 65. Ein von Fr. Schulze angegebener Schlämmapparat ist im Journ. für pract. Chemie 47. 241 und ein ebensolcher von E. Schöne in einer bei W. Müller in Berlin erschienenen Brochüre: „Ueber Schlämmanalyse und einen neuen Schlämmapparat" beschrieben.

[2]) Ueber die Bestimmung der Titansäure und über die maassanalytische Bestimmung des Eisens bei Gegenwart von Titansäure siehe S. 104.

[3]) Dieselbe muss auf Reinheit geprüft werden (S. 143).

verdampft zur Bestimmung des Magnesiums zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und bestimmt im Filtrate Magnesium nach S. 25. Bei Gegenwart von Mangan enthält das gewogene Calciumoxyd Manganoxyd. Man bestimmt dasselbe entweder jodometrisch (S. 126) oder fällt aus der Lösung des Niederschlages das Mangan als Sulfür (S. 34). Das gefundene Mangan ist auf Mn_2O_3 zu berechnen und von dem gewogenen CaO in Abzug zu bringen.

Die Bestimmung der Alkalien wird in einer besonderen Probe nach S. 160 ausgeführt. In der chlorwasserstoffsauren Auflösung des aufgeschlossenen Rückstandes fällt man Aluminium, Eisen, Mangan und Calcium auf Zusatz von Ammoniak, Ammoniumoxalat und etwas Schwefelammonium und filtrirt. Zur Zersetzung des letzteren säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an, filtrirt den Schwefel ab, verdampft zur Trockne und entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Erhitzen des Rückstandes. Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien wird nach der S. 87 angegebenen Methode ausgeführt.

Enthält der Thon neben chemisch gebundener Kieselsäure Sand (Gangart), so erhitzt man zur Bestimmung des letzteren eine abgewogene Probe in einem Platintiegel mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure und setzt das Erhitzen unter allmäligem Verdampfen der Säure 10—12 Stunden fort. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt Kieselsäure und Gangart ab und trennt beide nach S. 110.

Enthält der Thon Schwefelkies beigemengt, so oxydirt man zur Bestimmung des Schwefels mit concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, entfernt die Salpetersäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und fällt schliesslich die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Das hygroskopische Wasser wird durch längeres Erhitzen des lufttrockenen Thons bei 120° ermittelt.

Vorausgesetzt, dass der Thon weder organische Stoffe noch Eisenoxydul enthält, kann das Constitutionswasser durch Glühen einer abgewogenen Probe im Platintiegel bestimmt werden,

eventuell ermittelt man den Wassergehalt durch directe Bestimmung (S. 46), in welchem Falle der Glühverlust annähernd die Menge von Wasser und organischer Substanz repräsentirt.

Sind Erdcarbonate vorhanden, so ist diese Art der Bestimmung nicht anwendbar, indem dann gleichzeitig Kohlensäure entweicht.

Glas [1]).

Bestandtheile: Kalium, Natrium, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure.

Bei farbigen Gläsern ist auf die verschiedenen färbenden Metalle Rücksicht zu nehmen. Enthält das Glas nur Kalium, Natrium, Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium und Kieselsäure, so kann die Analyse desselben wie die des Feldspaths ausgeführt werden.

Bei Anwesenheit von reducirbaren Metallen (z. B. Blei, Zinn) fügt man zur Aufschliessung dem Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat etwas Salpeter hinzu.

Enthält das zu untersuchende Glas Bleisilicat, so muss die Kieselsäure zur Entfernung des Chlorbleis wiederholt mit Wasser ausgekocht werden. Das Blei wird in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei abgeschieden und bestimmt (S. 39).

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird nach der Verjagung von Schwefelwasserstoff und Oxydation mit Salpetersäure zur Bestimmung der übrigen Oxyde benutzt.

Bei Gegenwart von Zinn ist es nothwendig, die gewogene Kieselsäure mit Schwefelnatrium oder Schwefelammonium zu digeriren und das Zinnsulfid im Filtrat, wie S. 70 angegeben, abzuscheiden und zu bestimmen. Das Filtrat von Kieselsäure ist ebenfalls auf einen Gehalt an Zinn durch Fällen mit Schwefelwasserstoff zu prüfen resp. das gefällte Schwefelzinn zu bestimmen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei di-

---

[1]) Die Analyse von Porzellan oder Kaolin kann nach derselben Methode ausgeführt werden. (Siehe auch Analyse des Thons.)

gerirt man den durch Schwefelwasserstoffgas gefällten Niederschlag mit Schwefelammonium, bestimmt das zurückbleibende Schwefelblei als solches und zersetzt zur Bestimmung von Zinn das Filtrat auf Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure (S. 70).

Bei Gegenwart von Mangan fällt man die Thonerde statt mit Ammoniak, nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat, auf Zusatz von Natriumacetat und scheidet im Filtrat das Mangan mit Schwefelammonium ab (S. 34).

Bei Anwesenheit von Kobalt löst man den Niederschlag der Schwefelmetalle in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure, dampft ein und fällt das Kobalt als Kalium-Kobaltnitrit (S. 32). In dem erhaltenen Filtrate wird das Mangan als Schwefelmangan gefällt (S. 34).

Enthält das Glas Zink, so wird die Thonerde ebenfalls durch Natriumacetat ausgeschieden und das Zink im Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas gefällt (S. 29).

Schwefelsäure kann in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum und der Ueberschuss an Baryum im Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden.

Bei der Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser (z. B. Beinglas) fällt man nach Abscheidung der Kieselsäure die Phosphorsäure mit metallischem Zinn nach S. 132 und bestimmt in dem Filtrate die übrigen Oxyde.

Ueber die Bestimmung der Borsäure siehe S. 140.

Pistazit.

Silicat von Aluminium, Eisen und Calcium, neben Eisenoxydul (Manganoxydul), Magnesium, Kalium, Natrium und Wasser.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und der Metalle mit Ausnahme der Alkalien wird das fein gepulverte und getrocknete Mineral mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure, wie S. 159 angegeben wurde, bestimmt.

Das Filtrat von Kieselsäure erhitzt man zur Oxydation des Eisenoxyduls mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure

und trennt Eisenoxyd und Thonerde von Mangan und den alkalischen Erden nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat durch Kochen mit Natriumacetat (S. 102).

In der vom Eisen-Aluminiumacetat-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird das Mangan als Schwefelmangan (S. 34) und im Filtrate Kalk und Magnesia wie gewöhnlich bestimmt (S. 103).

Die Bestimmung der Metalle kann auch nach der von mir angegebenen Methode ausgeführt werden. Man laugt das mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzene Mineral mit Wasser aus, filtrirt den Rückstand ab, wäscht aus und scheidet nach vorherigem Ansäuren mit Chlorwasserstoffsäure die Kieselsäure im Filtrate wie gewöhnlich ab (S. 159). Den Rückstand digerirt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zersetzung, dampft zur Abscheidung des Restes von Kieselsäure zur Trockne ab, löst den mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Rückstand auf Zusatz von Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Die Chloride können nunmehr durch Digeriren mit Kaliumoxalat in oxalsaure Salze übergeführt und bestimmt werden. Man verfährt hierzu, wie früher angegeben.

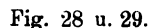
Eisenoxyd und Eisenoxydul lassen sich sehr gut in einer besonderen, durch Schwefelsäure im Glasrohr zersetzten Probe (S. 115) maassanalytisch bestimmen. Die Gesammtmenge von Eisen, auf Eisenoxyd berechnet, wird von dem gewogenen Aluminium-Eisenoxydniederschlage in Abzug gebracht.

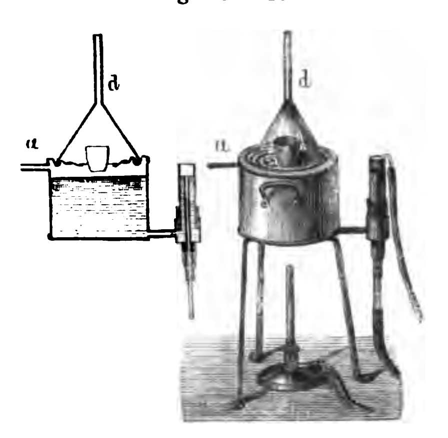
Cooke nimmt, um eine Oxydation des Eisenoxyduls zu verhüten, die Zersetzung des Minerals in einer Atmosphäre von Kohlensäure resp. Wasserdampf vor. Man kann sich hierzu eines Wasserbades mit constantem Niveau bedienen (Fig. 26 und 27), an dessen oberem Theil die Röhre *a* angebracht ist, welche mit einem Kipp'schen Apparat zur Entwickelung von Kohlensäure in Verbindung steht.

Um den Glastrichter *d* aufsetzen zu können, ist der Deckelrand des Wasserbades mit einer vertieften Rinne versehen. Werden nun in dem den Platintiegel tragenden Deckelring eine Anzahl Löcher angebracht, so wird beim Kochen

des das Bad fast füllenden Wassers immer soviel durch die Löcher des Deckelrings dringen, dass die vertiefte Rinne stets mit Wasser angefüllt ist, wodurch das Eintreten von Luft zwischen Rinne und Trichterrand verhindert wird.

Man stellt nun durch einen Vorversuch die Minimalmenge von Fluorwasserstoffsäure fest, welcher man Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,5 hinzufügen muss, um das Mineral zu zersetzen, bringt die fein gepulverte Probe (etwa 0,5 g) in


Fig. 28 u. 29.



einen Platintiegel und übergiesst mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure [1]), indem man mit einem Platinspatel umrührt. Dann stellt man die Schale auf den durchlöcherten Deckelring des Wasserbades, setzt den Trichter auf und füllt die Rinne mit Wasser, indem man gleichzeitig die Luft in dem Trichter durch einen Strom von Kohlensäure verdrängt. Das Einleiten von Kohlensäure setzt man so lange fort, bis das zum Sieden gebrachte Wasser des Bades den Trichter mit Wasserdampf füllt. Nach beendigter

---

[1]) Käufliche Fluorwasserstoffsäure kann hierzu nicht direct benutzt werden, da dieselbe in den meisten Fällen durch Chamäleon oxydirbare organische Substanzen enthält. Man muss dieselbe zuerst nach Zusatz von Permanganat aus einer Platinretorte destilliren.

Zersetzung unterbricht man das Erhitzen des Wasserbades, leitet wiederum Kohlensäuregas ein und lässt einen continuirlichen Strom kalten Wassers durch das Wasserbad hindurchfliessen, wodurch das Erkalten des Platintiegels beschleunigt wird.

Unter Umständen kann es vorkommen, dass der Inhalt des Tiegels während der Zersetzung fest zusammenbackt und die weitere Einwirkung der Säure verhindert wird. In diesem Falle entfernt man die Lampe unter dem Wasserbade, füllt den Trichter mit Kohlensäure und rührt mittelst eines durch die Trichterröhre geführten starken Platindrahts den Inhalt des Tiegels um. Hat man die an dem Draht anhängende Masse in den Tiegel zurückgespritzt, so wird der Kohlensäurestrom unterbrochen und das Erhitzen des Wasserbades fortgesetzt.

Die Bestimmung der Alkalien im Pistazit wird, wie bei Feldspath angegeben (S. 162), ausgeführt.

Der Wassergehalt wird am Genauesten direct bestimmt (S. 46).

Hohofenschlacken, Kupolofenschlacken oder Bessemerschlacken.

Bestandtheile: Eisenoxydul und Oxyd (unter Umständen auch metallisches Eisen), Manganoxydul, Thonerde, Kupfer, Blei, Zink (Baryum), Calcium, Magnesium (Alkalien), Kieselsäure, Titansäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Schwefel (als Schwefelcalcium).

Ist die Schlacke durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzbar, so digerirt man mit einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und verdampft zur Trockne. Den trockenen Rückstand befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt auf Zusatz von Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und dampft das Filtrat wiederum ein.

Bei Gegenwart von Titansäure ist es nothwendig, die rückständige Kieselsäure wiederholt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu erwärmen. (Siehe S. 107.) Enthält die Schlacke

Baryum, so bleibt dasselbe als Sulfat mit der Kieselsäure zurück. Man bestimmt das Gewicht von Kieselsäure plus Baryumsulfat, schmilzt mit Natriumcarbonat und verfährt zur Bestimmung des Baryums, wie beim Schwerspath (S. 47) angegeben.

Wie man in dem durch Eindampfen des Filtrates von Kieselsäure erhaltenen Rückstande zur Bestimmung der Oxyde verfährt, ergibt sich leicht aus dem früher Gesagten. Man führt die Chloride in Oxalate über und fällt auf Zusatz von Essigsäure Mangan, Kupfer, Blei, Zink, Calcium und Magnesium; das Filtrat enthält Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure. Eisen und Aluminium werden als Doppelsalze mit Alkohol abgeschieden und die Phosphorsäure im Filtrate bestimmt (S. 106).

Die oxalsauren Salze von Mangan, Kupfer etc. führt man durch Glühen in Oxyde über, löst dieselben in Salpetersäure und scheidet das Blei als Sulfat ab (S. 49). In der filtrirten Flüssigkeit fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, dann nach Zusatz von Natriumacetat das Zink als Schwefelzink (S. 29) und in der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit das Mangan als Sulfür (S. 34). Calcium und Magnesium bestimmt man, wie beim Spatheisenstein angegeben.

Ist die Schlacke durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbar, so verfährt man, wie bei der Analyse von Pistazit angegeben, schmilzt mit Kalium-Natriumcarbonat und entfernt die Alkalisalze zunächst durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser. Der wässerige Auszug der Schmelze kann nach Abscheidung der Kieselsäure (S. 159) zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt werden. (Siehe Rotheisenstein S. 106.)

Die Phosphorsäure wird dann in einer besonderen Menge bestimmt. (S. Rotheisenstein.)

Zur Bestimmung der Metalle in der Schlacke kann man auch folgenden Weg einschlagen.

Die fein gepulverte Substanz wird mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure[1]) wie beim Na-

[1]) Ueber die Bestimmung von Baryumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure siehe S. 157.

trolith angegeben abgeschieden. Bei Gegenwart von Titansäure verwendet man zur Lösung des Rückstandes einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und bestimmt die Titansäure, wie S. 107 angeführt.

Das vom Kieselsäure-Niederschlage erhaltene Filtrat wird bei Gegenwart von Blei oder Kupfer, nach vorheriger Reduction des Eisenoxyds mit schwefeliger Säure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Sind beide Metalle vorhanden, so wird der Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst und das Blei vom Kupfer durch Schwefelsäure getrennt. (Siehe Messing S. 49.) Befindet sich nur eins von den beiden Metallen in Lösung, so kann der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt werden.

Zur Oxydation des Eisenoxyduls wird das durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure erwärmt und Eisen und Aluminium mit Natriumacetat gefällt (S. 102). Der Niederschlag ist sowohl auf Kieselsäure als Titansäure zu prüfen[1]) (S. 144).

In dem erhaltenen Filtrat fällt man nach Hinzufügen von etwas Essigsäure das Zink mit Schwefelwasserstoffgas und scheidet im Filtrate das Mangan als Schwefelmangan ab (S. 34).

In der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit werden Kalk und Magnesia wie gewöhnlich bestimmt (S. 103).

Eisenoxydul neben -Oxyd bestimmt man nach einer der bei Pistazit (S. 166) oder Magneteisenstein (S. 111) angegebenen Methoden.

Metallisches Eisen wird nach S. 154 bestimmt.

Zur Bestimmung der Alkalien zersetzt man eine besondere Menge der Schlacke mit Fluorammonium (S. 161), fällt die erhaltene chlorwasserstoffsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff und verfährt überhaupt, wie bei der Analyse der Kupfer- und Bleischlacken angegeben wurde (S. 156).

---

[1]) Ueber die Bestimmung von Baryumsulfat im Kieselsäure-Niederschlage siehe oben.

Bei Gegenwart von Schwefelcalcium bestimmt man den Schwefel durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs mittelst Wasserstoffsuperoxyd oder Bromlösung (S. 66 u. 151).

Schwefelsäure und Phosphorsäure werden, wie beim Rotheisenstein (S. 106) angegeben, bestimmt.

Turmalin.

Bestandtheile: Eisenoxyd und -Oxydul, Manganoxyd, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium, Kieselsäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure (Phosphorsäure) und Wasser.

Bestimmung der Kieselsäure und Borsäure. Man schmilzt das fein gepulverte, bei 100 ° C. getrocknete Mineral mit dem 4fachen Gewicht von Kaliumcarbonat, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt das Ungelöste ab und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser vollständig aus. Das Filtrat enthält alle Borsäure nebst einem Theil der Thonerde und Kieselsäure. Diese werden durch Ammoniumcarbonat resp. Zinkoxydammoniak gefällt. (Siehe Datolith.) Die von Thonerde und Kieselsäure vollständig befreite Flüssigkeit wird mit Fluorwasserstoffsäure übersättigt und die Borsäure als Borfluorkalium bestimmt. (Siehe Bestimmung der Borsäure im Boronatrocalcit S. 140.)

Zur Bestimmung der Kieselsäure wird sowohl der nach dem Schmelzen mit Kaliumcarbonat in Wasser unlösliche Rückstand als auch der durch Ammoniumcarbonat und Zinkoxydammoniak entstandene Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Kieselsäure, wie beim Natrolith angegeben, bestimmt (S. 144).

Eisen, Mangan, Aluminium, Calcium, Magnesium (Phosphorsäure) werden in einer besonderen Menge bestimmt, welche man durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat aufschliesst. Zur Bestimmung derselben verfährt man wie beim Pistazit angegeben.

Zur Bestimmung von Kalium, Natrium und Lithium

zersetzt man eine Probe des Minerals mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium und verfährt nach der bei Psilomelan (S. 119) beschriebenen Methode.

Das Fluor wird gewöhnlich aus der Differenz berechnet. Eine Methode zur directen Bestimmung desselben ist S. 133 beschrieben. Der schliesslich auf Zusatz von Chlorcalcium entstehende Niederschlag ist bei Anwesenheit von Borsäure ein Gemenge von Fluorcalcium, Calciumcarbonat und Calciumborat, welch' letzteres beim Behandeln des Niederschlages mit Essigsäure sammt Calciumcarbonat in Auflösung geht.

Der Wassergehalt wird nach S. 46 ermittelt, wobei man statt der Glasröhre zweckmässiger ein Porzellanrohr anwendet.

Zirkon.

Zirkon, Eisen, Calcium und Kieselsäure.

Das Mineral ist nur schwer durch Säuren oder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzbar. Die Zersetzung gelingt indess leicht durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Nach der Zersetzung dampft man auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale ab und fällt mit Ammoniak die Zirkonerde, welche nach dem Auswaschen geglüht und als ZrO_2 gewogen wird. Man befolgt hierbei dieselben Vorsichtsmaassregeln, wie sie bei der Bestimmung der Thonerde angegeben wurden (S. 89). Enthält der Zirkon Eisen, so geht dieses in den Zirkonerde-Niederschlag über. In diesem Falle versetzt man die Auflösung mit einer genügenden Menge Weinsäure, so dass durch Ammoniak weder Eisen noch Zirkon gefällt wird, und fällt das Eisen mit Schwefelammonium. Das Schwefeleisen wird ausgewaschen, filtrirt und durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt.

Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Zirkons in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zerstörung der Weinsäure geglüht. Das Verbrennen der Kohle wird wesentlich erleichtert, wenn man den Rückstand mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat befeuchtet und nun schwach erhitzt. Die letzten Reste der

Kohle lassen sich leicht vollständig oxydiren, wenn schliesslich die Operation mit einer kleinen Menge von Ammoniumnitrat wiederholt wird. Sind ausser den von der Aufschliessung herrührenden Alkalien keine weiteren Oxyde vorhanden (Kalk etc.), so kocht man den Rückstand wiederholt mit Wasser aus und bestimmt die rückständige Zirkonerde. Im andern Falle erhitzt man den Rückstand mit Fluorammonium und fällt die wie oben erhaltene chlorwasserstoffsaure Lösung mit Ammoniak. Calcium wird dann in der von der Zirkonerde abfiltrirten Flüssigkeit als Calciumoxalat gefällt.

Zur Bestimmung der Kieselsäure muss man eine neue Menge mit Natrium-Kaliumcarbonat aufschliessen. Die Schmelze wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Kieselsäure, wie S. 159 angegeben, abgeschieden und bestimmt.

Linnemann bedient sich bei der chemischen Untersuchung des Zirkons, zur Entfernung der beigemengten Silicate, der gasförmigen Fluorwasserstoffsäure, welche bei tagelanger Einwirkung die vorhandenen Silicate auflöst. Zur Aufschliessung des ungelöst zurückbleibenden Zirkons wendet Linnemann ein Gemenge von 100 g Natriumhydrat und 10 g Fluornatrium auf 25 g Zirkon an.

Schwefelkies.

Bestandtheile: Schwefel und Eisen, gewöhnlich neben Arsen, Antimon, Kupfer, Blei (Gold), Nickel, Kobalt, Mangan, Calcium, Magnesium und Quarz.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Analyse von Schwefelkies nur um die Bestimmung von Schwefel, und zwar ausschliesslich um die Bestimmung des an Eisen gebundenen Schwefels, da die Verbindungen desselben mit anderen Metallen für die Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation nicht in Betracht kommen.

Lunge hat hierzu folgende Methode vorgeschlagen. 0,5 g Schwefelkies werden mit 10 ccm einer aus 3 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und 1 Vol. rauchender Chlorwasserstoffsäure bestehenden Mischung oxydirt, der Ueber-

schuss der Säure durch Abdampfen im Wasserbade, und die Salpetersäure durch mehrmaliges Verdampfen mit Salzsäure entfernt. Den Rückstand befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure, fügt etwa 100 ccm heisses Wasser hinzu, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus. Das noch warme Filtrat fällt man mit Ammoniak, filtrirt vom Eisenhydroxyd ab[1]) und wäscht dasselbe mit heissem Wasser so lange aus, bis etwa 1 ccm des Waschwassers durch Chlorbaryum nach Verlauf einiger Minuten nicht getrübt wird. Das Filtrat wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und eine vorher zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorbaryum hinzugefügt[2]). Das Baryumsulfat wird, wie S. 23 angegeben, bestimmt[3]).

Um die Gesammtmenge des Schwefels im Schwefelkies zu bestimmen, mengt man die fein gepulverte Substanz in einem Platintiegel mit etwa dem 10fachen Gewicht einer Mischung von 4 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumchlorat und schmilzt zuerst gelinde, nachher stärker, bis die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten übergiesst man die Schmelze im Becherglase mit vielem heissen Wasser, filtrirt das Unlösliche ab, wäscht mit heissem Wasser aus und dampft das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zur Abscheidung der Kieselsäure im Wasserbade zur Trockne (S. 159). In der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes wird die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

---

[1]) Unterlässt man die vorherige Abscheidung des Eisens, so erhält man einen mit Baryumeisensulfat verunreinigten Niederschlag von Baryumsulfat.

[2]) Bei Anwendung von 0,5 g Schwefelkies sind 20 ccm einer 10procentigen Chlorbaryumlösung ausreichend.

[3]) Zur Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden werden nach Watson 2—3 g mit 1—2 g Natriumhydrocarbonat von bekanntem, titrirtem Alkaligehalt in einem Nickel-, Porzellan- oder Platintiegel zuerst etwa 10 Minuten lang schwach erhitzt und alsdann, unter Umrühren der Masse etwa 15 Minuten stärker erhitzt. Nach dem Erkalten extrahirt man mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht das Unlösliche aus und titrirt die Lösung mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator. (Siehe Capitel Titrirmethoden.)

Bestimmung von Kupfer, Blei, Arsen und Antimon. Dieselbe geschieht am einfachsten in der Art, dass man nach der modificirten Fischer'schen Methode zuerst das Arsen eliminirt (S. 76), den Rückstand im Siedekolben mit Schwefelwasserstoffgas fällt und in dem erhaltenen Niederschlage Antimon von Blei und Kupfer durch Digeriren mit Schwefelnatrium trennt. Aus der Lösung in letzterem wird das Antimon nach S. 64 bestimmt. Die Trennung des Kupfers von Blei wurde bereits mehrfach erwähnt (S. 49).

Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Calcium und Magnesium bestimmt man in einer besonderen Lösung, scheidet aus dieser zuerst alles durch Schwefelwasserstoff Fällbare ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak und wenig Schwefelammonium. Den erhaltenen Niederschlag behandelt man mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser (S. 120), filtrirt die rückständigen Schwefelmetalle von Kobalt und Nickel ab und trennt diese nach S. 32. Eisen und Mangan, sowie Calcium und Magnesium (letztere in der vom Schwefelammonium-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit) werden wie gewöhnlich getrennt. (Siehe Spatheisenstein.)

Bestimmung von Gold. Schmilzt man den Schwefelkies mit der bereits erwähnten Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat und laugt die Schmelze mit Wasser aus, so ist das Gold in dem unlöslichen Rückstand zu suchen. Da der Gehalt indess nur äusserst gering ist, so muss man hierzu eine grössere Menge von Substanz anwenden und das Aufschliessen in einem hessischen Tiegel vornehmen. Der vorzüglich aus Eisenoxyd bestehende, in Wasser unlösliche Rückstand wird in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht und das reducirte Eisen (Nickel, Kobalt etc.) in verdünnter Salpetersäure gelöst. Einen hierbei bleibenden Rückstand löst man in Königswasser, filtrirt die Kieselsäure ab und dampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne. Die wässerige, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte und filtrirte Auflösung des Rückstandes erwärmt man längere Zeit mit überschüssiger concentrirter Eisenoxydulsulfatlösung oder Oxalsäure

und filtrirt das ausgeschiedene metallische Gold ab, welches nach dem Auswaschen im Platintiegel geglüht und gewogen wird.

Arsenkies.

Eisen, Arsen (Antimon), Schwefel.

Die Analyse desselben ergibt sich leicht aus dem früher Mitgetheilten. Zur Bestimmung von Arsen, Antimon und etwaiger anderer Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe zersetzt man das fein gepulverte Mineral mit Königswasser, verdampft im Wasserbade und entfernt die Salpetersäure im Rückstande durch nochmaliges Eindampfen mit Schwefelsäure. Zur Trennung des Arsens von den übrigen Metallen verfährt man nach der modificirten Fischer'schen Methode und fällt das Antimon in der im Siedekolben rückständigen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas (S. 79). Bei Gegenwart von Blei und Kupfer befolgt man die im vorigen Beispiel angegebene Methode.

Die Bestimmung des Eisens und der übrigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe führt man in einer besonderen Menge der Substanz aus.

Kupferkies.

Bestandtheile: Kupfer, Eisen (Arsen, Antimon), Schwefel und Quarz.

Die Analyse wird im Wesentlichen wie die von Schwefelkies ausgeführt. Bei Abwesenheit von Arsen und Antimon können sämmtliche Bestandtheile in einer und derselben Lösung bestimmt werden. Man oxydirt mit Königswasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. In der vom Quarz abfiltrirten salzsauren Lösung des Rückstandes fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, entfernt den Ueberschuss des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure und fällt das Kupfer im Filtrate mit Schwefelwasserstoffgas [1]). Nach Verjagung des Ueberschusses

---

[1]) Ueber die Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege, welche viel einfacher und genauer ist, siehe: Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 2. Aufl.

oxydirt man im Filtrate mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure und scheidet das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd aus.

Bei Gegenwart von Arsen schlägt man am Besten die zur Analyse des Schwefelkieses empfohlene Methode ein.

Man kann auch die Lösung von Kupferkies in Königswasser zur Trockne bringen, Kaliumoxalat und etwas Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser hinzufügen und heiss filtriren. Die zurückbleibende Gangart wird zuerst mit etwas Kaliumoxalat, dann mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Engt man nun das Filtrat auf etwa 50 ccm ein, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit fast die ganze Menge des Kupfers als Kupfer-Kaliumoxalat, in schönen blauen Nadeln aus. Der Rest des noch in Lösung befindlichen Kupfers wird durch Hinzufügen von 1—2 Volumen Essigsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit einem Gemisch aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser ausgewaschen und der Niederschlag zur Zersetzung der Oxalate schwach (nicht bis zum Schmelzen des entstehenden Kaliumcarbonats) erhitzt. Den erhaltenen Rückstand digerirt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Lösung und fällt aus dieser das Kupfer (S. 50).

Ist neben Arsen noch Antimon in erheblicher Menge vorhanden, so mengt man das fein zerriebene Mineral mit etwa der 4fachen Menge von Chlorammonium und erhitzt ganz schwach im bedeckten Tiegel. Hierdurch wird fast die ganze Menge von Arsen und Antimon (und der grösste Theil des Eisens) als Chlorid verflüchtigt [1]). Den erhaltenen Rückstand digerirt man mit Salpetersäure und verfährt wie vorhin.

Von den maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Kupfers will ich nur die beiden gebräuchlichsten erwähnen.

Bestimmung des Kupfers mit Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit).

Versetzt man ein Kupferoxydsalz mit Jodkaliumlösung, so fällt Kupferjodür und eine gleiche Menge Jod, die im

[1]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 388.

Kupferjodür enthalten ist, wird ausgeschieden. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat bestimmt. (Siehe Titrirmethoden: Natriumthiosulfat gegen Jodlösung.)

Zur Bestimmung des Kupfers nach dieser Methode löst man das erhaltene Schwefelkupfer in Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Die wässerige Lösung des Rückstandes wird mit überschüssigem Jodkalium und etwas Stärkelösung versetzt und mit Natriumthiosulfat titrirt.

Wenn es bei der Bestimmung des Kupfers in Erzen nicht auf grosse Genauigkeit ankommt, so übersättigt man die salpetersaure Auflösung mit Ammoniak, filtrirt vom Eisenhydroxyd ab, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und behandelt die Lösung wie vorhin angegeben.

Der Eisenniederschlag hält stets Kupferoxyd zurück. Um letzteres möglichst in Lösung zu bringen, wird der abfiltrirte und unvollständig ausgewaschene Niederschlag wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt.

Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium.

Durch Uebersättigen einer Kupferoxydsalzlösung, z. B. Kupfernitrat, mit Ammoniak entsteht eine tief blau gefärbte Flüssigkeit von Kupfernitratammoniak ($Cu[NO_3]_2 4NH_3$). Fügt man zu dieser Flüssigkeit eine Auflösung von Cyankalium, so verschwindet die blaue Färbung vollständig, indem das Kupfernitratammoniak in farbloses Kalium-Kupfercyanür umgesetzt wird:

$$2[Cu(NO_3)_2 + 4NH_3] + 5KCN + H_2O = Cu_2(CN)_2 . 2KCN + CN . OK + 2KNO_3 + 2NH_4 . NO_3 + 6NH_3.$$

Das Ende der Reaction wird demnach durch vollständiges Verschwinden der blauen Farbe der Lösung angezeigt.

Der Titer der zur Anwendung kommenden Cyankaliumflüssigkeit wird auf eine ammoniakalische Kupferlösung von bekanntem Gehalt gestellt, welche man durch Auflösen von 10 g Kupfer in Salpetersäure und Verdünnen der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit zu 1 Liter erhält.

Diese Methode gibt indess nur dann zuverlässige Resultate, wenn sowohl bei der Titerstellung, wie bei der eigentlichen Titrirung, stets gleiche Verhältnisse beobachtet werden. Dieselbe ist zur Bestimmung des Kupfers in armen Kupfererzen (speciell zur Kupferbestimmung im Mansfeld'schen Schiefer) empfohlen und von Steinbeck hierzu folgendes Verfahren vorgeschlagen worden. Man übergiesst 5 g des fein gepulverten Schiefers mit 40—50 ccm roher Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,16, fügt dann 6 ccm verdünnte Salpetersäure (gleiche Volumen Wasser und Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2) hinzu, erwärmt zuerst etwa ½ Stunde auf dem Sandbade und bringt schliesslich die Flüssigkeit zum Kochen, was man 10—15 Minuten lang fortsetzt. Hierdurch gehen alle in dem Erz enthaltenen Metalle (Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Mangan, Kobalt) in Lösung. Das Ungelöste wird abfiltrirt und das Kupfer in dem Filtrat mit Zink oder besser mit Cadmium niedergeschlagen.

Die beendigte Reduction der Kupferlösung lässt sich durch Versetzen eines Tropfens der Flüssigkeit mit Ammoniak erkennen; es wird dann die überstehende Flüssigkeit abgegossen, das rückständige Kupfer ausgewaschen und in 8 ccm Salpetersäure von obiger Concentration gelöst. Der kalten Flüssigkeit werden 10 ccm Ammoniak (durch Mischen von 2 Volumen Wasser und 1 Volumen Ammoniak vom spec. Gewicht 0,93 erhalten) hinzugefügt und dann mit Cyankalium titrirt.

Der Titer der Cyankaliumlösung wird auf eine Kupferlösung von ähnlicher Concentration, wie die zu bestimmende gestellt, wobei man ebenfalls gleiche Mengen von Salpetersäure und Ammoniak in Anwendung bringt und Sorge trägt, dass der Kupfergehalt bei der Titerstellung nicht erheblich vom Gehalte der zu analysirenden Flüssigkeit abweicht und der Zusatz von Cyankalium in beiden Fällen in gleicher Weise und innerhalb desselben Zeitraums erfolgt.

Mohr räth, das Erz in Salpetersäure und Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und überschüssiger Schwefelsäure zu lösen und zur Trockne zu verdampfen. Die filtrirte Flüssig-

keit ist frei von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Blei, und es kann dann durch Reduction mit Zink direct reines (bleifreies) Kupfer erhalten werden. Es ist dann einfacher, das erhaltene Kupfer direct zu wägen, als es nochmals zu lösen und volumetrisch zu bestimmen.

Nickelstein (Kupferstein).

Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Schwefel und Gangart.

Die Bestimmung der Metalle führt man in zwei abgewogenen Quantitäten der fein gepulverten Substanz aus, welche mit Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung digerirt werden.

Zur Bestimmung von Arsen, Antimon, Blei und Kupfer, bezw. zur Trennung des ersteren von den übrigen Metallen, muss das Königswasser verdampft und das Eindampfen auf Zusatz von Schwefelsäure wiederholt werden. (S. 177). Arsen wird alsdann in der schwefelsauren Lösung durch Verflüchtigung als Chlorür von den übrigen Metallen getrennt (S. 77) und nach der Destillation im Rückstande Antimon, Blei und Kupfer als Schwefelmetalle gefällt. Die Trennung dieser Metalle ist bereits S. 69 u. 49 beschrieben.

Um in einer zweiten Lösung der Substanz die übrigen Metalle bestimmen zu können, müssen die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe zuerst entfernt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Arsen, als Arsensäure in Lösung, durch Schwefelwasserstoffgas nur nach und nach gefällt wird. Man ist daher genöthigt, das Gas längere Zeit, zuerst in der Wärme und dann bis zum Erkalten, durch die Flüssigkeit zu leiten (S. 74).

Die von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt, dann auf Zusatz einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd oder Brom oxydirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand im Sandbade erhitzt, bis die letzten Spuren von freier Schwefel-

säure entfernt sind [1]). Den Rückstand oxydirt man mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, führt durch Hinzufügen der 6—7fachen Menge der abgewogenen Substanz an Kaliumoxalat die Chloride in Oxalate über und bringt den Rest von Eisenoxyd durch Erwärmen mit Essigsäure in Lösung. Aus der schliesslich resultirenden klaren Auflösung fällt man Nickel, Kobalt und Zink als Oxalate (S. 28). Der Niederschlag wird mit der aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Waschflüssigkeit ausgewaschen und die Oxalate durch Glühen in Oxyde übergeführt. Man löst die Oxyde in Chlorwasserstoffsäure und trennt Zink, Kobalt und Nickel nach der bei Neusilber angegebenen Methode. Ist das Schwefelzink nicht rein weiss, so muss dasselbe nochmals gelöst und die Trennung wiederholt werden. Das Schwefelzink wird im Wasserstoffstrome geglüht und dann gewogen (S. 29).

Kobalt und Nickel werden in dem Filtrate auf Zusatz von Ammoniak und wenig Schwefelammonium gefällt, was zweckmässig in einem verschliessbaren Kolben ausgeführt wird. Hierbei ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels durchaus zu vermeiden, da Schwefelnickel in Schwefelammonium löslich ist. Ist das Filtrat von aufgelöstem Schwefelnickel braun gefärbt, so fügt man Essigsäure oder etwas Quecksilberoxydulnitratlösung hinzu. Bei Anwendung des letzteren reisst das entstehende Schwefelquecksilber das Schwefelnickel mit nieder, und ersteres wird beim Rösten des Niederschlages wieder verflüchtigt.

Die Schwefelmetalle von Nickel und Kobalt digerirt man mit Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung, entfernt den Ueberschuss der Säure durch Verdampfen und scheidet aus der stark concentrirten wässerigen Lösung des Rückstandes das Kobalt als Kalium-Kobaltnitrit ab (S. 32). Um in der vom letzteren Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit das Nickel

[1]) Entfernt man die Schwefelsäure nicht vollständig, so ist die nachherige Fällung des Kobalts nicht quantitativ. Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** 384.

zu bestimmen, versetzt man das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss, kocht zur Zersetzung der Nitrite und fällt das Nickel als Schwefelnickel. Zu diesem Zwecke versetzt man die Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium und alsdann mit Essigsäure bis zur sauren Reaction. Wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so scheidet sich alles Nickel als Schwefelmetall ab, welches entweder durch Glühen bei Luftzutritt in NiO, oder durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Nickel übergeführt wird (S. 30).

Eine von Ilinski und von Knorre angegebene Methode zur Trennung des Kobalts von Nickel beruht auf Fällbarkeit des ersteren mittelst Nitroso-β-naphtol. Man versetzt die Lösung beider Metalle mit einigen Kubikcentimetern verdünnter Salzsäure und fügt zu der erwärmten Flüssigkeit eine heisse Auflösung von Nitroso-β-naphtol in Essigsäure von 50%, lässt absitzen und überzeugt sich, ob die Fällung vollständig ist. Nach einigen Stunden filtrirt man den Niederschlag von Kobaltnitroso-β-naphtol ($[C_{10}H_6O[NO]]_3Co$, enthaltend 10,26% Co, ab, wäscht zuerst mit kalter, darauf mit warmer, circa 12procentiger Salzsäure, bis zur Entfernung des Nickels aus und entfernt schliesslich die Salzsäure durch Auswaschen mit heissem Wasser. Nach dem Trocknen des Niederschlages fügt man einige Messerspitzen reine krystallisirte Oxalsäure hinzu, schliesst das Filter und erhitzt im Rose'schen Tiegel. Zur Vermeidung von Verlust verascht man das Filter zunächst bei niedriger Temperatur und steigert dieselbe ganz langsam. Schliesslich reducirt man das Kobalt im Wasserstoffstrome und bestimmt das Gewicht des Metalls (S. 31).

Nach Verjagen der Essigsäure im Filtrate fällt man das Nickel mit Kalilauge.

In der vom Nickel-, Kobalt-, Zinkoxalat abfiltrirten Flüssigkeit kann das Eisen nach Verjagen von Alkohol und Essigsäure mit Ammoniak gefällt werden (S. 22).

Handelt es sich bei der Analyse des Nickelsteins nur um Bestimmung von Kobalt und Nickel, so kann zur Trennung des Zinks von diesen Metallen das von Fresenius vorgeschlagene Verfahren vortheilhaft benutzt werden. Man

löst die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde in Chlorwasserstoffsäure, verdampft und versetzt den Rückstand mit Chlorammonium. Man fügt soviel von letzterem hinzu, dass auf 0,1 g Zinkoxyd etwa 2,5 g Chlorammonium kommen. Verdampft man die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand schwach, so wird mit dem Chlorammonium alles Zink als Chlorzink verflüchtigt und bleiben die Chloride von Kobalt und Nickel vollständig zurück.

Zur alleinigen Bestimmung des Kupfers im Kupferstein kann das oben angegebene Verfahren eingehalten werden.

Nach einem anderen Verfahren gestaltet sich die Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink wesentlich complicirter, da der Bestimmung dieser Metalle die Trennung des Eisens vorangehen muss. Man verfährt, wie folgt.

Die von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation des Eisens mit Ammoniak übersättigt und vom Eisenhydroxyd abfiltrirt. Da letzteres noch wägbare Mengen von Nickel, Kobalt und Zink enthält, so löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt mit Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat und fällt das Eisen als basisches Carbonat durch Kochen (S. 101). Der Eisenniederschlag ist auf einen Gehalt an Nickel und Kobalt zu prüfen und eventuell die Fällung zu wiederholen.

Zur Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt verfährt man, wie oben angegeben; in der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit werden Nickel und Kobalt auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium gefällt.

Die Schwefelmetalle löst man in Chlorwasserstoffsäure [1]) auf Zusatz von Salpetersäure, indem man das vom Niederschlage möglichst befreite Filter einäschert und die Asche hinzufügt, und fällt die verdünnte Flüssigkeit in einer Platin-

---

[1]) Bei Gegenwart von Mangan behandelt man die Schwefelmetalle vorher mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser. (Siehe S. 120.)

oder Porzellanschale mit Kalilauge (S. 30). Der aus den Hydroxyden von Kobalt und Nickel bestehende Niederschlag wird nach vollständigem Auswaschen durch Decantation mit heissem Wasser im Wasserstoffstrome reducirt und die erhaltenen Metalle, wie S. 32 angegeben, mit Wasser ausgezogen und nochmals geglüht. Dieselben sind gewöhnlich mit Kieselsäure, Eisenoxyd oder Thonerde verunreinigt. Man löst daher die Metalle in Salpetersäure, filtrirt die Kieselsäure ab und entfernt das Eisen, indem man das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumcarbonat übersättigt. Der erhaltene Niederschlag ist nach dem Filtriren wieder in Salpetersäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Die von Eisen befreite Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und scheidet das Kobalt aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes als Kalium-Kobaltnitrit (S. 32) und in dem erhaltenen Filtrate das Nickel ab.

Die beiden Metalle können auch nach der von v. Knorre und Ilinski angegebenen Methode getrennt werden (S. 183). Eine weitere Methode besteht darin, dass man die beiden Metalle in Kalium-Kobaltcyanid und Kalium-Nickelcyanür überführt und aus der alkalischen Lösung dieser Verbindungen das Nickel als Sesquihydroxyd fällt. Zu diesem Zwecke übersättigt man die salpetersaure Auflösung der Metalle mit Kalilauge und fügt reines Cyankalium hinzu, so dass der durch Kali entstandene Niederschlag wieder gelöst wird und Cyankalium in geringem Ueberschuss vorwaltet. Wird diese Lösung längere Zeit hindurch gekocht (etwa eine Stunde lang) und das verdunstende Wasser ersetzt, so geht das Kaliumkobaltcyanür in Kobaltidcyankalium über, während das Kaliumnickelcyanür nicht verändert wird. Durch Einleiten von Chlorgas in die erkaltete Auflösung oder durch Erwärmen mit Brom oder mit frisch bereitetem Natriumhypochlorit (man muss Sorge tragen, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt) fällt das Nickel als Sesquihydroxyd, welches durch Glühen in Nickeloxydul (NiO) übergeht. Da dasselbe aber leicht Alkali zurückhält, so ist es zweckmässiger, den Niederschlag im Wasserstoffstrome

zu glühen und in metallisches Nickel überzuführen, welches mit Wasser extrahirt wird.

Zur Bestimmung des Kobalts wird das Filtrat mit Salpetersäure versetzt, so dass die Flüssigkeit noch ganz schwach alkalisch reagirt, und dann Quecksilberoxydulnitrat zugefügt. Das Kobalt fällt als Kobaltidcyanquecksilber, welches nach dem Auswaschen durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Kobalt übergeht. Das erhaltene Metall ist auf einen Gehalt an Kalium zu prüfen (S. 31).

Die Bestimmung des Schwefels geschieht am Besten in einer besonderen Probe. (Siehe Schwefelkies S. 174.)

Kupfer- oder Bleispeisen.

Dieselben werden durch Verschmelzen antimon- und arsenhaltiger Kupfererze oder arsen- und nickelhaltiger Bleierze erhalten und sind Antimon- oder Arsenverbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel, neben Schwefelverbindungen von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Eisen und Zink.

Die Analyse kann wie die des Kupfersteins ausgeführt werden. Enthält die Speise Wismuth, so wird dieses in der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit nach Verjagung des Alkohols als Wismuthoxychlorid abgeschieden, indem man die von Alkohol befreite Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Wasser stark verdünnt (S. 56).

Zur Analyse von Kupfer- und Bleispeisen kann man auch die feingepulverte Substanz mit Chlorgas zersetzen. Man benutzt hierzu in der Regel den in Fig. 28 abgebildeten Apparat.

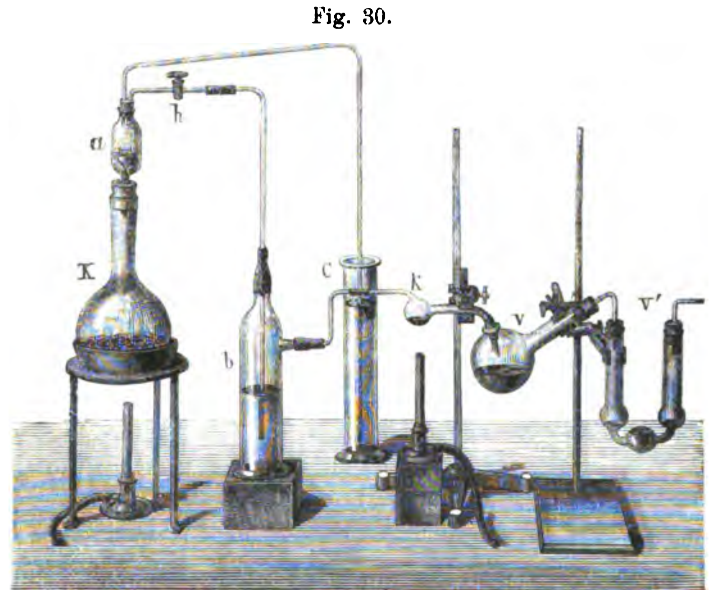
Die Kugelröhre *k*[1]) von schwer schmelzbarem Glase, welche die fein gepulverte Substanz enthält, ist mit einem Chlorentwickelungs-Apparat und mit zwei Vorlagen, *v* und *v'*, verbunden. Der abwärts gebogene Schenkel der Kugelröhre taucht fast in die Flüssigkeit der Vorlage *v* ein. Der Gas-

[1]) An Stelle der Kugelröhre benutze ich eine an dem einen Ende verjüngte und umgebogene Verbrennungsröhre von schwer schmelzbarem Glase und schiebe ein kleines Porzellanschiffchen, welches die abgewogene Substanz enthält, in dieselbe hinein.

entwickelungskolben K enthält gröblich gepulverten Braunstein, und wird das durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure erzeugte Chlorgas durch die concentrirte Schwefelsäure haltenden Flaschen *a* und *b* getrocknet.

Um den Gasstrom gehörig reguliren zu können, ist an dem Kolben K noch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr an-

Fig. 30.



gebracht, welches in den mit Kalilauge gefüllten Cylinder C eintaucht, so dass beim ganzen oder theilweisen Schliessen des Glashahnes h das Chlor in die Kalilauge geleitet und dort absorbirt werden kann. v und v' sind mit einem Gemisch gleicher Volumina Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure theilweise gefüllt. Zur Ableitung des Chlorgases ist der äussere Schenkel der Vorlage v' entweder mit einem Saugapparat oder mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen Ende in verdünnte Kalilauge eintaucht.

Da Chlorgas Kautschuk stark angreift, so wendet man nur Korkstopfen an und schiebt die mit Kautschukschläuchen verbundenen Glasröhren dicht aneinander.

Ist der Apparat zusammengesetzt, so leitet man einen schwachen, continuirlichen Strom von Chlorgas über den Inhalt der Kugelröhre und setzt dies so lange fort, als hierdurch noch eine Zersetzung der Substanz stattfindet, was man an der Erwärmung der Glaskugel wahrnehmen kann. Dann erhitzt man unter Verstärkung des Gasstromes den Kugelinhalt ganz gelinde und steigert die Temperatur nach nnd nach, jedoch so, dass die Kugel nicht rothglühend wird. Hierdurch werden die flüchtigen Chlormetalle (Arsen, Antimon, ein Theil des Zinks und Eisens) und der Schwefel als Chlorschwefel in den abwärts gebogenen Schenkel resp. in die Vorlagen *v* und *v'* getrieben; die Chlormetalle gehen in Auflösung, während der Chlorschwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird [1]).

Findet beim weiteren Erhitzen der Kugel keine Sublimation von Chloriden mehr statt, so treibt man nach dem Schliessen des Glashahnes *h* mit der Gasflamme das im gebogenen Schenkel befindliche Sublimat möglichst in die Vorlage, schneidet das Rohr hinter der Kugel ab und bringt durch zweckmässiges Neigen der Vorlage die noch an der Glasröhre haftenden Chloride in Auflösung.

Den Inhalt der Vorlagen bringt man in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum (S. 21). Hat sich in der Vorlage Schwefel abgeschieden, so filtrirt man diesen auf einem bei 100 ° C. getrockneten, gewogenen Filter ab und bestimmt dessen Gewicht.

Nachdem man den Ueberschuss von Chlorbaryum durch verdünnte Schwefelsäure entfernt hat, fällt man Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoffgas. Die erhaltenen Schwefelmetalle werden nach S. 73 getrennt.

Die vom Schwefelantimon, Schwefelarsen abfiltrirte Flüssig-

---

[1]) Unter Umständen wird der Chlorschwefel nur theilweise zu Schwefelsäure oxydirt, was dann eintreten kann, wenn die Substanz sich mit Chlorgas so stark erhitzt, dass Chlorschwefel sublimirt, ehe die Vorlage mit Chlorgas angefüllt ist. Deshalb muss der Chlorstrom durch theilweises Schliessen des Glashahns genau regulirt werden, wodurch das zu starke Erwärmen des Kugelinhaltes resp. die Verflüchtigung von Chlorschwefel vermieden wird.

keit enthält noch Eisen und Zink, welche nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf Zusatz von Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden [1]). Letztere werden bei Luftabschluss abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und der übrigen Lösung hinzugefügt.

Die in der Kugel zurückgebliebenen, nicht flüchtigen Chloride von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Kobalt, Nickel (Eisen, Zink) werden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach den bereits früher angegebenen Methoden getrennt.

Rothgültigerz.

Silber, Antimon (Arsen), Schwefel und Gangart.

Das Mineral wird sehr leicht durch Chlorgas zersetzt; nach der Zersetzung enthält die Kugelröhre Chlorsilber [2]) und Gangart, welche nach S. 198 getrennt werden.

In Betreff der Bestimmung der in die Vorlage übergegangenen Verbindungen verweise ich auf das vorige Beispiel.

Fahlerz.

Kupfer, Antimon, Arsen, Silber, Blei, Quecksilber, Eisen, Zink, Schwefel und Gangart.

Die Zersetzung wird durch Chlorgas bewirkt. Die Vorlage enthält Antimon, Arsen, Schwefel, sowie Eisen und Zink. Nach Abscheidung von Antimon, Arsen und Schwefelsäure (S. 188) fällt man Eisen und Zink mit Schwefelammonium, löst den Niederschlag in Salzsäure auf Zusatz von Salpetersäure und verfährt nach S. 125.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindungen von Kupfer,

---

[1]) Es geht nicht an, das Filtrat direct der Lösung der im Kugelrohre *k* zurückgebliebenen Metalle hinzuzufügen, indem die Weinsäure der Fällung der Oxyde durch gewisse Reagentien entgegenwirkt.

[2]) Das Silber wird am Genauesten in einer besonderen Probe durch Cupellation bestimmt. (Siehe Bleiglanz.)

Silber, Blei nebst Gangart und unter Umständen noch Eisen und Zink. Diese werden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst (wobei Chlorsilber und etwa vorhandene Gangart zurückbleiben) und nach dem Seite 170 angegebenen Verfahren getrennt.

Die Bestimmung des Quecksilbers wird zweckmässig in einer grösseren Probe des Minerals auf trockenem Wege ausgeführt. Zu diesem Zwecke bringt man am hinteren, zugeschmolzenen Ende einer etwa 45 ccm langen und 12 mm weiten Verbrennungsröhre eine circa 10 cm betragende Schicht von Magnesit, dann eine Schicht von vorher entwässertem Aetzkalk, darauf das Gemenge von Fahlerz mit Aetzkalk, endlich noch eine Schicht von reinem Aetzkalk. Man schliesst mit einem lockeren Pfropfen von Asbest, zieht die Röhre vor der Glasbläserlampe aus und biegt sie in einem stumpfen Winkel um. Zum Auffangen des metallischen Quecksilbers benutzt man einen gewöhnlichen, mit Wasser theilweise angefüllten Rundkolben, legt die mit Substanz und Kalk beschickte Röhre in einen Verbrennungsofen (siehe organische Analyse) und senkt die Spitze der Röhre in den Kolben, so dass dieselbe eben in Wasser eintaucht. Man erhitzt zuerst den vorderen Theil der Verbrennungsröhre und geht successive nach dem hinteren Theile der Röhre weiter, so dass schliesslich die Kohlensäure des Magnesits die letzten Reste des Quecksilbers aus der Röhre in die Vorlage hinübertreibt. Endlich schneidet man, während die Röhre noch glüht, die Spitze derselben ab, reinigt dieselbe durch Ausspülen mit der Spritzflasche und vereinigt in der Vorlage die Quecksilberkügelchen durch Umschütteln der Flüssigkeit. Nach längerem Stehen giesst man die Flüssigkeit ab, führt das Quecksilber in einen tarirten Porzellantiegel über, entfernt das Wasser so viel als möglich mit Filtrirpapier und trocknet das Quecksilber im Exsiccator über Schwefelsäure.

Ofensauen.

Dieselben bilden Legirungen von Eisen (als hauptsächlichsten Bestandtheil), Kupfer, Silber (Gold), Blei, Molyb-

dän, Vanadin, Kobalt, Nickel, Zink, mit Schwefel- und Phosphorverbindungen dieser Körper und enthalten ausserdem grössere oder geringere Mengen von Kohlenstoff und Kieselsäure.

Diese Substanzen lassen sich durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Königswasser mit Hinterlassung von Kohle und Kieselsäure vollständig zerlegen. Die Trennung der Metalle gelingt indess leichter, wenn man die Zersetzung durch Chlorgas bewirkt. Bei dem grossen Eisengehalt ist es jedoch nothwendig, um eine Verstopfung des umgebogenen Schenkels der Kugelröhre zu verhüten, eine Röhre mit zwei Kugeln von schwer schmelzbarem Glase anzuwenden, damit die zweite Kugel die grösste Menge des Eisenchlorids aufzunehmen im Stande ist. Man kann das Erhitzen der Substanz im Chlorstrom so lange fortsetzen, als noch Eisenchlorid sublimirt, wobei man sicher ist, auch alles Chlormolybdän verflüchtigt zu haben. Die Zersetzung mit Chlorgas muss zu Anfang vorsichtig eingeleitet werden, was besonders dann geboten ist, wenn die Substanz fein gepulvert vorliegt. Das Erhitzen der Kugel geschieht erst dann, wenn keine sichtbare Einwirkung in der Kälte mehr stattfindet. Die Vorlage enthält nach der Zersetzung ausser Chlorschwefel und Chlorphosphor, die Chloride von Molybdän, Vanadin und Eisen; in der Kugelröhre sind die übrigen Chlorverbindungen, ferner der Rest von Eisen, Kohle und Kieselsäure enthalten.

Den Inhalt der Vorlage verwendet man nur zur Bestimmung der Metalle, während Schwefel- und Phosphorsäure zweckmässig in einer besonderen Menge der Substanz bestimmt werden (siehe weiter unten). Man leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas [1]) und setzt dies so lange fort, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig farblos ist. Da die Molybdänsäure nur sehr allmälig in Schwefel-

[1]) Enthält die Substanz kein Vanadin, so übersättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium, wodurch Schwefelmolybdän in Auflösung geht, während Schwefeleisen zurückbleibt. Das weitere Verfahren siehe: Gelbbleierz. Das rückständige Schwefeleisen wird durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt.

molybdän übergeführt wird, so erscheint die Lösung von gebildetem Molybdänoxyd selbst nach längerem Einleiten des Gases noch blau gefärbt. Andererseits zersetzt auch das absorbirte Chlor eine grössere Menge von Schwefelwasserstoff; es ist jedoch der leichten Flüchtigkeit der gelösten Chloride wegen nicht rathsam, das Chlor vorher durch Erwärmen zu entfernen.

Der Niederschlag von Schwefelmolybdän wird auf einem bei 120 ° C. getrockneten Filter abfiltrirt, mit heissem, etwas angesäuertem Wasser ausgewaschen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet. Man erhitzt nun einen aliquoten Theil des Niederschlages im Wasserstoffstrome und bestimmt das rückständige MoS_2. Um partielle Reduction des Schwefelmolybdäns zu verhüten, wendet man einen einfachen Gasbrenner an und erhitzt nur kurze Zeit.

Das vom Schwefelmolbydän erhaltene Filtrat enthält Vanadin und Eisen. Man versetzt dasselbe mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und fügt gelbes Schwefelammonium im Ueberschuss hinzu. Durch längeres Digeriren im Wasserbade geht alles Vanadin in Lösung über; der Rückstand ist Schwefeleisen, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach der Oxydation mit Salpetersäure als Eisenhydroxyd gefällt wird.

Zur Bestimmung des Vanadins wird die Auflösung in Schwefelammonium mit Salpetersäure zersetzt und abgedampft. Den Rückstand mengt man mit dem mehrfachen Gewicht von Salpeter und erhitzt in einem Porzellantiegel allmälig zum Schmelzen. Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Salpetersäure neutralisirt, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, und die Vanadinsäure als Ammoniumvanadat gefällt. Zu diesem Zwecke fügt man zu der möglichst concentrirten Flüssigkeit eine in der Wärme gesättigte Auflösung von Chlorammonium und $^1/_8$ Volumen Alkohol. Nach einigen Tagen ist das Ammoniumvanadat vollständig ausgeschieden, welches zuerst mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und dann zur Entfernung des letzteren mit Alkohol ausgewaschen wird.

Durch allmäliges Erhitzen bei Luftzutritt geht das Ammoniumvanadat in Vanadinsäure (V_2O_5) über. Um eine Reduction derselben zu verhüten, muss der Niederschlag möglichst sorgfältig vom Filter befreit und dieses erst nach Befeuchten mit Ammoniumnitrat und Trocknen am Platindraht eingeäschert werden.

Die in der Kugelröhre zurückgebliebenen Chloride werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Kohle auf einem Asbestfilter filtrirt. Man bestimmt die Menge derselben, indem man sie mit Kupferoxyd gemengt im Sauerstoffstrome zu Kohlensäure oxydirt, welche von Natronkalk aufgenommen und gewogen wird. Das Nähere dieser Operation siehe: das Capitel über organische Elementaranalyse.

Bei Gegenwart von Silber bleibt dieses nach dem Behandeln der Chloride mit Chlorwasserstoffsäure sammt der Kohle zurück. Wenn man das Silber gleichzeitig mit der Kohle bestimmen will, glüht man den Rückstand vorerst in einer Kugelröhre in einem Strome von Wasserstoffgas, wodurch das Chlorsilber zu Silber reducirt wird, welches in verdünnter Salpetersäure gelöst und in der durch Asbest filtrirten Flüssigkeit als Chlorsilber bestimmt wird (S. 52).

Die Trennung der in Chlorwasserstoffsäure gelösten Chloride (Rückstand der Kugelröhre nach der Zersetzung mit Chlorgas) ergibt sich aus den vornergegangenen Beispielen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure löst man eine neue Menge der Substanz in Salpetersäure oder Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure und fällt die Schwefelsäure in der wässerigen, angesäuerten Lösung des Rückstandes mit Chlorbaryum.

Um die Phosphorsäure zu bestimmen, übersättigt man die salpetersaure Auflösung der Substanz mit Natriumcarbonat, dampft ab und schmilzt den Rückstand in einem Silber- oder Platintiegel mit dem gleichen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen Kaliumnitrat und Natriumcarbonat. Die wässerige Auflösung der Schmelze übersättigt man mit Schwefelammonium und digerirt längere Zeit im Wasserbade, wodurch Molybdän als Schwefelmolybdän gelöst und auf Zusatz von

Chlorwasserstoffsäure als solches gefällt wird. Man erhitzt die angesäuerte Flüssigkeit so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und fällt die Phosphorsäure im Filtrate nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Chlormagnesiumlösung (S. 38).

Die ganze Menge der Vanadinsäure findet sich in der vom Magnesium-Ammoniumphosphat abfiltrirten Flüssigkeit, vorausgesetzt, dass man zur Zersetzung der Schwefelammoniumlösung eine genügend überschüssige Menge von Chlorwasserstoffsäure angewendet hat.

Antimonglanz (Grauspiessglanz).

Antimon, Schwefel (Eisen, Blei, Kupfer, Arsen).

Zur Analyse desselben kann man verschiedene Wege einschlagen. Durch Erhitzen des fein gepulverten Minerals mit entwässertem Natriumthiosulfat und Auslaugen der Schmelze mit Wasser werden Antimon und Arsen von den übrigen Metallen, welche als Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben, getrennt.

Zur Scheidung von Antimon und Arsen verfährt man nach der von Bunsen angegebenen Methode (S. 74) und trennt Blei, Kupfer etc. wie bereits früher mehrfach angedeutet. Schwefel wird in einer besonderen Probe bestimmt. Um Ausscheidung von Antimonoxyd mit Baryumsulfat zu verhüten, fügt man vor der Fällung mit Chlorbaryum Weinsäure zu der Lösung hinzu.

Zur Analyse des Minerals kann dasselbe auch durch Chlorgas zersetzt werden. Es sublimiren die Chlorverbindungen von Antimon, Arsen, Schwefel und Eisen über, welche wie früher angegeben bestimmt werden.

Da der Antimonglanz schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorgas lebhaft zersetzt wird, so muss man, um zu rasches Sublimiren von Chlorschwefel zu verhüten (siehe S. 188 Anmerkung 1), den Chlorstrom genau reguliren und das Chlorgas zuerst in ganz schwachem Strome durch die Kugelröhre streichen lassen.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindnngen von Blei, Kupfer und den Rest von Eisen. Dieselben werden in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst und Blei und Kupfer nach S. 49 getrennt.

In der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Eisen als Eisenhydroxyd.

In vielen Fällen handelt es sich bei der Analyse von Antimonglanz oder anderer Antimonerze nur um Bestimmung des Antimons; dieselbe wird entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch ausgeführt. Die erstere Bestimmung ergibt sich leicht aus dem früher Mitgetheilten. Zu erinnern ist nur, dass durch Erhitzen des Minerals mit entwässertem Natriumthiosulfat oder mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Schwefel das Antimon in die wässerige Lösung der Schmelze übergeht und dass durch verdünnte Schwefelsäure dasselbe als Schwefelantimon aus dieser Lösung gefällt wird. Man kann nun letzteres entweder direct als solches bestimmen (S. 65) oder das Antimon aus der Menge von Schwefelwasserstoffgas, welche dasselbe durch Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure liefert, berechnen (S. 66).

Die maassanalytische Bestimmung des Antimons basirt darauf, dass Antimonoxyd in alkalischer Lösung sich mit Jod zu Antimonsäure und Jodwasserstoff umsetzt, nach der Gleichung:

$$HSbO_2 + 2J + H_2O = HSbO_3 + 2JH.$$

Das Schwefelantimon löst man in Chlorwasserstoffsäure, erwärmt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, versetzt mit Weinsäure oder Kalium-Natriumtartrat und übersättigt mit Natriumhydrocarbonat. Nach Hinzufügen von Stärkelösung lässt man Jod bis zum Eintreten der Endreaction hinzufliessen. (Siehe Titrirmethoden: Natriumarsenit gegen Jodlösung.)

Bournonit und Antimonkupferglanz.

Antimon, Blei, Kupfer (Eisen) und Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral wird durch Chlorgas zersetzt und die Analyse selbst wie vorhin ausgeführt.

Zinkenit.

Antimon, Blei (Silber, Kupfer, Eisen), Schwefel.

Die Zersetzung geschieht wie vorhin. Da der Zinkenit in Chlorwasserstoffsäure vollständig (mit Ausnahme des etwa vorhandenen Silbers, welches als Chlorsilber zurückbleibt) löslich ist, so können die Metalle auch in dieser Lösung bestimmt werden.

Nach Wöhler verliert der Zinkenit durch Glühen im Wasserstoffstrome sämmtlichen Schwefel als Schwefelwasserstoffgas und bleibt reines Antimonblei (Silber, Kupfer, Eisen) zurück. Hiernach lässt sich die Analyse in der Art ausführen, dass man ein Porzellanschiffchen mit der abgewogenen Probe in eine Porzellan- oder Verbrennungsröhre schiebt und im Wasserstoffstrome glüht. Das Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Wasserstoffgas leitet man in ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd oder in Bromlösung (S. 66 oder 151) und berechnet aus der gebildeten Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel.

Nach beendigter Zersetzung löst man den Rückstand im Porzellanschiffchen in einem Gemisch von Salpetersäure und Weinsäure und verfährt zur Bestimmung der Metalle wie oben.

Antimonnickelglanz.

Antimon, Nickel und Schwefel.

Das Mineral kann ebenfalls durch Chlorgas zersetzt werden. Das in der Kugel zurückbleibende Nickelchlorür wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kalilauge gefällt. Durch Glühen des Nickelhydroxyduls im Wasserstoffstrome geht dasselbe in metallisches Nickel über (S. 55).

Arsennickel (Kupfernickel).

Nickel, Arsen (Eisen, Blei, Schwefel).

Das fein gepulverte Mineral wird mit Königswasser oxydirt und die Salpetersäure durch Eindampfen mit Chlorwasserstoff-

säure entfernt. In der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes fällt man das Arsen mit Schwefelwasserstoffgas, trennt dasselbe von den übrigen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe mit Schwefelnatrium und verfährt im Uebrigen wie S. 65 angegeben.

In der vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit trennt man Nickel von Eisen nach S. 55.

Der Schwefel wird zweckmässig in einer besonderen Probe durch Oxydation des Minerals mit Salpetersäure oder Königswasser bestimmt.

Es ist wohl überflüssig zu erwähnen, dass man das Arsen für sich, durch Verflüchtigen als Chlorür und Nickel und Eisen in einer anderen Menge von Substanz nach vorheriger Abscheidung als Schwefelmetalle bestimmen bezw. trennen kann.

Kobaltkies.

Bestandtheile: Kobalt und Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral wird mit Königswasser zersetzt, eingedampft und der Rückstand zur Verjagung der Schwefelsäure im Sandbade erhitzt (S. 182). Zur Bestimmung des Kobalts verfährt man nach S. 31.

Kobaltglanz.

Kobalt, Eisen (Kupfer, Antimon), Arsen und Schwefel.

Die Methode der Analyse ergibt sich aus den vorigen Beispielen (siehe z. B. Nickelstein).

Kobaltarsenkies.

Kobalt, Eisen, Arsen und Schwefel.

Die Analyse kann wie die des Kobaltglanzes ausgeführt werden.

Weissbleierz.

Blei (Eisen, Calcium) und Kohlensäure.

Das gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral löst man in verdünnter Salpetersäure und fällt das Blei entweder als Sulfat (S. 49) oder Sulfid (S. 39).

Das Filtrat wird, falls das Blei als Sulfat bestimmt wurde, nach vorherigem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Salpetersäure oxydirt, die kleine Menge Eisenoxyd mit Ammoniak und der Kalk mit Ammoniumoxalat gefällt (S. 19).

Die Kohlensäure wird in einer besonderen Menge nach S. 42 bestimmt.

Bleiglanz.

Blei (Antimon, Arsen, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Eisen) Schwefel und Gangart.

Antimonreiche Bleiglanze werden am Besten durch Erhitzen mit entwässertem Natriumthiosulfat oder durch Chlorgas zersetzt. Wendet man bei Gegenwart von Antimon Salpetersäure oder andere Oxydationsmittel zur Lösung an, so ist das ausgeschiedene Bleisulfat stets antimonhaltig.

Bei der Zersetzung mit Chlorgas enthält die Vorlage Schwefelsäure, Antimon, Arsen, ferner einen Theil des Eisens und Zink. In Betreff der Trennung dieser Körper verweise ich auf S. 186.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindungen von Blei, Silber, Kupfer und den Rest des Eisens und Zinks. Die Trennung derselben ergibt sich ebenfalls aus dem Vorhergehenden, weshalb ich den Gang nur kurz andeute. Man löst den Inhalt der Kugel in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Chlorblei grösserentheils wieder ausscheidet und nur durch wiederholtes Kochen mit Wasser vollständig in Lösung geht. Der unlösliche Rückstand ist Chlorsilber und Gangart [1]. Man scheidet zuerst das Blei durch Eindampfen

[1] Das Silber wird in der Regel durch Abtreiben bestimmt. (Siehe weiter unten.) Um die Menge der Gangart neben Chlorsilber zu be-

mit verdünnter Schwefelsäure ab und fällt im Filtrate das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas (S. 49).

Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs verfährt man zur Trennung des Eisens vom Zink nach einer der bei Analyse der Zinkblende angegebenen Methoden.

Bei der Zersetzung des Bleiglanzes mit starker Salpetersäure scheidet sich ein grosser Theil des Bleis als Bleisulfat ab. Dieses lässt sich durch wiederholtes Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringen und von der Gangart trennen. Man kann aber auch die salpetersaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure verdampfen und das Blei vollständig abscheiden (S. 49). Man bestimmt in letzterem Falle das Gewicht von Bleisulfat und Kieselsäure und digerirt mit einer Auflösung von Ammoniumacetat oder Ammoniumtartrat. Das Bleisulfat geht hierdurch vollständig in Lösung. Die rückständige Gangart wird gewogen und die Menge des Bleisulfats aus der Differenz berechnet.

In der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit sind die anderen Metalle enthalten, deren Trennung sich aus dem Früheren ergibt.

Gewöhnlich handelt es sich bei der Analyse des Bleiglanzes nur um Bestimmung von Blei und Silber, wozu fast ausschliesslich die nachfolgenden Methoden angewendet werden.

Man mengt 25 g des feingepulverten Erzes in einem schmiedeeisernen Tiegel mit der 2—3fachen Menge von Soda, bedeckt die Probe mit einer Schicht Borax und stellt den Tiegel entweder in die heisse Muffel eines Probirofens oder direct in das Coksfeuer eines Windofens. Ist der Inhalt des Tiegels in Fluss gerathen, so schliesst man die Zugöffnungen,

---

stimmen, glüht man den Rückstand im Wasserstoffstrome, wodurch metallisches Silber und eine Verbindung von Silber mit Silicium entsteht. Durch Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure geht alles Silber in Auflösung. Die Kieselsäure resp. Gangart wird durch Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbade vollständig abgeschieden. Die wässerige Lösung des Rückstandes kann zur Bestimmung des Silbers dienen.

wodurch die Temperatur sinkt, und lässt den Tiegel noch etwa 10 Minuten im Feuer, was sich übrigens nach der Schmelzbarkeit der in dem Erze enthaltenen Beimengungen richtet. Sobald die Masse ruhig fliesst, hebt man den Tiegel aus dem Ofen, vereinigt die Bleikügelchen durch wiederholtes Aufklopfen des Tiegels, giesst zuerst die Schlacke und dann das auf dem Boden angesammelte flüssige Blei in eine kleine Metallform ab. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, das Blei ganz frei von Schlacke abzugiessen und einen Regulus zu erhalten, welcher direct gewogen werden kann. Ist dem Blei Schlacke beigemengt, so wird diese durch Aushämmern des Regulus entfernt und das Blei nach dem Abwaschen mit Wasser gewogen.

Das reducirte Blei enthält die ganze Menge des im Erze enthaltenen Silbers [1]. Um letzteres zu bestimmen, wird das Blei abgetrieben, d. h. durch oxydirendes Erhitzen in Bleioxyd (Glätte) übergeführt. Zu diesem Zwecke legt man das Blei in eine vorher ausgeglühte Kapelle und setzt diese in die glühende Muffel. Sobald das Blei geschmolzen ist, muss man durch theilweises Schliessen der Zugöffnung die Hitze so reguliren, dass die Probe nicht zu heiss wird, wodurch sich leicht ein Theil des Silbers oxydiren und mit dem Bleioxyd von der Kapelle aufgesogen würde. Andererseits darf die Temperatur aber nicht so weit heruntersinken, dass die Probe erstarrt („erfriert"). Ist letzteres eingetreten, so gelingt es schwer, die Probe wieder ins Treiben zu bringen.

Der Punkt, wann alles Blei abgetrieben ist, lässt sich leicht erkennen; es tritt dann an Stelle des mit einem Bleioxydhäutchen bedeckten flüssigen Metallkorns die weisse Farbe des Silbers auf. Man nimmt dann die Kapelle aus der Muffel heraus und reinigt das noch heisse Silberkorn durch Ausglätten auf einem kleinen Stahlambos von dem anhängenden Bleioxyd.

---

[1] Bleiarme Erze werden behufs Silberbestimmung mit einem Ueberschuss von silberfreier Bleiglätte gemengt und wie oben angegeben reducirt.

Enthält der Bleiglanz Gold, so ist dieses in dem Silberkorn enthalten. Man löst dann das Silber in einem gewogenen Porzellantiegel in verdünnter Salpetersäure, wäscht das rückständige Gold durch Decantation mit Wasser vollständig aus (welches ohne den geringsten Verlust bewerkstelligt werden kann) und bestimmt nach schwachem Erhitzen dessen Gewicht.

Gelbbleierz.

Bleimolybdat.

Das Mineral lässt sich leicht durch Schmelzen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel zersetzen. Die wässerige Auflösung enthält das Molybdän als Molybdännatriumsulfid, aus welcher auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelmolybdän niederfällt. Man nimmt die Zersetzung am Besten in der Siedhitze vor und kocht so lange, bis alles Schwefelwasserstoffgas entfernt ist. Das Schwefelmolybdän wird auf einem bei 120° C. getrockneten Filter abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und ein aliquoter Theil des bei derselben Temperatur getrockneten Niederschlages im Wasserstoffstrome geglüht. Der Rückstand ist MoS_2 (S. 191).

Das rückständige Schwefelblei wird nach dem vollständigen Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser als solches bestimmt (S. 39).

Pyromorphit (Grün- oder Braunbleierz).

Bleiphosphat und Chlorblei, zuweilen auch Bleisulfat, neben Bleiarsenat und Fluorcalcium.

Zur Bestimmung von Blei, Calcium, Phosphorsäure und Arsensäure digerirt man das fein gepulverte Mineral mit Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung und dampft die Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade ein. Da die Salpetersäure der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entgegenwirkt, so ist es nothwendig, den Rückstand nochmals mit starker Chlorwasserstoffsäure zu

befeuchten, das Abdampfen zu wiederholen und schliesslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu lösen. Das sich ausscheidende Chlorblei wird nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit durch wiederholtes Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet (S. 39). Den Niederschlag von Schwefelarsen und Schwefelblei digerirt man mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, bestimmt das rückständige Schwefelblei durch Glühen im Wasserstoffstrom (S. 39) und fällt das Schwefelarsen aus seiner Lösung in Schwefelammonium oder Schwefelnatrium auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Das erhaltene Schwefelarsen wird mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und schliesslich in Ammonium-Magnesiumarsenat übergeführt (S. 73).

In der vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und nach dem Eindampfen im Wasserbade (bis zur Verjagung der Chlorwasserstoffsäure) das Calcium in Calciumsulfat übergeführt. Den Rückstand übergiesst man mit Alkohol, filtrirt, wäscht das Calciumsulfat mit Alkohol aus und glüht.

Die Phosphorsäure wird in dem Filtrate nach vorheriger Neutralisation durch Ammoniak mit Chlormagnesiumlösung gefällt (S. 36). Da bei Gegenwart von Schwefelsäure diese leicht in den Magnesiumniederschlag übergeht, so ist es nothwendig, den unvollständig ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und das Ammonium-Magnesiumphosphat nochmals auf Zusatz von Ammoniak und etwas Chlormagnesiumlösung zu fällen.

Zur Bestimmung des Chlors verfährt man nach S. 136.

Die Schwefelsäure wird in der salzsauren Auflösung, nach Abdampfen der überschüssigen Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt (S. 21).

Ueber die Bestimmung des Fluors siehe S. 133 u. 134.

Bleistein.

Blei, Kupfer, Eisen (Silber, Antimon, Nickel, Zink), Schwefel.

Die Zersetzung der fein gepulverten Substanz kann durch Chlor bewirkt und die Analyse überhaupt nach S. 186 ausgeführt werden.

Mennige.

Die Mennige des Handels enthält neben Bleitetroxyd gewöhnlich kleine Mengen von Arsen (Antimon), Kupfer, Silber, Eisen, Zink, Kalk, Kieselsäure und Kohlensäure. Ist das Bleioxyd bei der Darstellung der Mennige nicht vollständig oxydirt worden, so bildet dieselbe ein Gemenge von Bleitetroxyd mit Bleioxyd. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, digerirt man die fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Substanz mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat, worin sich das Bleioxyd vollständig löst. Das rückständige Bleitetroxyd wird auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Zur Bestimmung der in der Mennige enthaltenen Verunreinigungen löst man die bei 100° C. getrocknete Substanz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Scheidet sich hierbei Chlorblei ab, so kann dies leicht durch wiederholtes Erwärmen mit Wasser in Lösung gebracht werden. Etwa vorhandenes Chlorsilber und Kieselsäure[1]) bleiben hierbei ungelöst zurück. Diese werden abfiltrirt und das Filtrat zur Bestimmung des Bleis nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgedampft (S. 49).

Die in kleiner Menge vorhandenen Metalle, Arsen, Antimon und Kupfer, werden in der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und die beiden ersteren durch Digeriren der erhaltenen Schwefelmetalle mit Schwefelnatrium getrennt und wie S. 73 angegeben wurde bestimmt. Das in Schwefelnatrium unlösliche Schwefelkupfer wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes der Mennige müssen

[1]) Chlorsilber und Kieselsäure sind nach S. 198 zu trennen.

mindestens 25 g angewendet werden, und man stellt sich durch Schmelzen mit Soda und Borax zuerst einen Bleiregulus dar. Das Silber bleibt nach dem Abtreiben des Bleis in der Kapelle zurück (S. 200).

In dem vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage erhaltenen Filtrate werden Eisen, Zink und Kalk wie gewöhnlich getrennt.

Der Kohlensäuregehalt der Mennige wird nach S. 42 ermittelt. Da das Bleitetroxyd aber mit Chlorwasserstoffsäure in Bleichlorid und Chlorgas zerfällt, so muss zur Zersetzung verdünnte Schwefelsäure angewendet werden.

Lux gründet eine Werthbestimmung der Mennige auf Bestimmung des Gehaltes an Bleisuperoxyd mittelst Normaloxalsäure und des Totalbleigehaltes mittelst Kaliumbichromat.

Bleisuperoxyd zerfällt mit Oxalsäure zu Bleioxyd und Kohlendioxyd:

$$PbO_2 + C_2H_2O_4 = PbO + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Man digerirt 2,07 g Mennige in einer geräumigen Porzellanschale mit 20—30 ccm verdünnter Salpetersäure. Nach Verlauf von wenigen Minuten ist die Mennige in unlösliches Bleisuperoxyd und lösliches Bleinitrat zersetzt. Zu dieser Flüssigkeit fügt man 50 ccm Fünftel-Normaloxalsäure (siehe das Capitel über Titrirmethoden) und kocht. Hierdurch geht das Bleisuperoxyd bald in Lösung, während vorhandene Beimengungen wie Sand, Baryum- und Bleisulfat ungelöst zurückbleiben. Ohne letztere abzufiltriren, titrirt man den Ueberschuss an Oxalsäure mit einer letzteren gleichwerthigen Kaliumpermanganatlösung zurück. Da letzteres sich in salpetersaure Lösung und langsam mit Oxalsäure umsetzt, so fügt man direct 5—10 ccm Chamäleonlösung hinzu, wodurch sofortige Entfärbung eintritt und beim weiteren Hinzufügen die Umsetzung schneller verläuft. Nur gegen Ende der Operation ist längeres Erhitzen, etwa ½ Minute erforderlich, um sicher zu sein, dass die Färbung des Chamäleons nicht wieder verschwindet.

Zieht man von 50 ccm Oxalsäure die zum Titriren des

Ueberschusses erforderlich gewesenen Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab, so entspricht die Differenz dem Bleisuperoxyd.

Der Gehalt an Bleioxyd in der Mennige ergibt sich, wenn man den Gesammtgehalt an Blei ermittelt und die dem Superoxyd entsprechende Menge von Blei in Abzug bringt. Zur Ausführung der Bestimmung entfärbt man die rothe Lösung mit einem Tropfen Oxalsäure, neutralisirt mit Ammoniak und fügt Natriumacetat im Ueberschuss hinzu. Man titrirt nun das Blei durch Kaliumbichromatlösung, welche 14,761 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter enthält. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht einem Prozent Blei.

Zinnober [1].

Enthält ausser Schwefelquecksilber noch Eisen, Mangan (Kupfer), Aluminium und Calcium.

Bestimmung des Schwefels. Die Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure kann durch Behandeln der fein gepulverten Substanz mit Königswasser oder Salpetersäure und Kaliumchlorat, oder auch mit Bromlösung geschehen.

Eine zweite Methode beruht auf der Oxydirbarkeit des Schwefels durch Chlorgas bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge. Man suspendirt die fein gepulverte Substanz in verdünnter Kali- oder Natronlauge und leitet unter Erwärmen so lange Chlorgas in die Flüssigkeit, bis die rothe Farbe des Zinnobers in die braunrothe des Quecksilberoxyds übergegangen ist; oder man setzt das Einleiten so lange fort, bis das Quecksilberoxyd vollständig in weisses Chlorid übergeführt wurde. Nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wird die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt (S. 21).

Bestimmung des Quecksilbers und der übrigen Metalle. Man bereitet sich eine Auflösung der Substanz in Königswasser und dampft auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockne ab. Die chlorwasserstoffsaure Lösung

[1]) Ueber die Bestimmung des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege siehe Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 2. Aufl.

des Rückstandes wird zur Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul mit schwefeliger Säure gekocht und das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das Schwefelquecksilber (HgS) wird auf einem bei 100° C. getrockneten Filter filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Hat man die Reduction mit schwefeliger Säure unterlassen, oder nur unvollständig ausgeführt, so ist dem Quecksilbersulfid Schwefel beigemengt. Um diesen zu entfernen, übergiesst man den Niederschlag nach einander achtmal mit Alkohol, viermal mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich dreimal mit Alkohol. Bei grösseren Mengen von Schwefel ist es zweckmässiger, denselben durch Erwärmen mit einer Auflösung von Natriumsulfit in Lösung zu bringen. Man breitet das Filter auf einer Glasplatte aus und erwärmt, nachdem man den Niederschlag in eine Porzellanschale gespritzt hat, mit Natriumsulfit. Das Filter wird nach dem Trocknen wieder zusammengelegt und das reine Schwefelquecksilber abfiltrirt, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet wird.

Bei Gegenwart von Kupfer ist diese Methode nicht anwendbar, indem sich das Schwefelkupfer nicht genau von Schwefelquecksilber trennen lässt. In diesem Falle versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung mit einem Ueberschuss von phosphoriger Säure, wodurch das Quecksilberchlorid zu unlöslichem Chlorür (Hg_2Cl_2) reducirt wird. Nach 12stündigem Stehen an einem mässig erwärmten Orte filtrirt man den Niederschlag auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit heissem Wasser aus und trocknet bei obiger Temperatur bis zum constanten Gewicht.

Das Kupfer wird dann in der filtrirten Flüssigkeit als Schwefelkupfer bestimmt (S. 49).

Das vom Schwefelkupfer erhaltene Filtrat enthält noch die übrigen Metalle, deren Trennung bereits S. 93 u. f. abgehandelt wurde.

Wenn es sich bei der Analyse eines Quecksilbererzes um alleinige Bestimmung von Quecksilber handelt, so kann dasselbe sowohl auf trockenem Wege (S. 190) als auch in

Lösung durch Reduction mit Zinnchlorür als metallisches Quecksilber bestimmt werden. Zur Ausführung der letzteren Methode fügt man zu der chlorwasserstoffsauren, von Salpetersäure vollständig befreiten Lösung eine klare Lösung von Zinnchlorür (welche man durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure erhält) im Ueberschuss und erhitzt zum Kochen. Das Quecksilberchlorid wird hierdurch vollständig unter Bildung von Zinnchlorid zu Metall reducirt. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so giesst man die klare Flüssigkeit ab und vereinigt die Quecksilberkügelchen zu einer zusammenhängenden Kugel, was leicht geschieht, wenn der Rückstand nochmals mit etwas Zinnchlorür auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird. Das Quecksilber wird zuerst mit Chlorwasserstoffsäure enthaltendem und zuletzt mit reinem Wasser durch Decantation ausgewaschen und dann in einen tarirten Porzellantiegel abgegossen. Das dem Metall anhaftende Wasser lässt sich zum grösseren Theil durch Filtrirpapier entfernen; man bringt den Tiegel schliesslich unter einen mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Exsiccator und bestimmt das Gewicht des vollständig trockenen Quecksilbers.

Enthält der Zinnober bedeutende Mengen anderer Metallverbindungen, so ist es am zweckmässigsten, die Zersetzung des Minerals in einem Strome von Chlorgas zu bewirken (S. 186), wodurch das Quecksilber als Chlorid verflüchtigt wird und in der Vorlage bestimmt werden kann.

Molybdänglanz.

Schwefelmolybdän.

Die Zersetzung des Minerals kann, ähnlich wie die des Gelbbleierzes, durch Schmelzen mit Soda und Schwefel geschehen. Das Schwefelmolybdän wird aus der wässerigen Lösung der Schmelze durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden und nach S. 191 bestimmt.

Sind dem Molybdänglanz andere Metalle beigemengt, so bleiben diese nach dem Lösen der Schmelze in Wasser als Schwefelmetalle zurück.

Die Schwefelbestimmung wird in einer besonderen Probe durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat ausgeführt (S. 174).

Wismuthglanz.

Wismuth (Kupfer, Blei, Gold, Tellur, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel), Schwefel.

Das Mineral kann durch Digeriren mit concentrirter Salpetersäure zersetzt werden. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit einer grossen Menge Wasser, wodurch Wismuthoxychlorid ausgeschieden, welches nach dem S. 59 angegebenen Verfahren bestimmt wird.

Das Filtrat enthält die übrigen Metalle. Zur Bestimmung des Tellurs entfernt man die Salpetersäure durch Abdampfen, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und scheidet das Tellur durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit als metallisches Tellur ab. War die Auflösung verdünnt oder nur eine geringe Menge von Tellur vorhanden, so muss, um die vollständige Ausfällung zu ermöglichen, die Flüssigkeit mehrere Tage an einem warmen Orte stehen. Das ausgeschiedene Tellur wird durch Decantation mit schwefeliger Säure ausgewaschen und auf einem bei 100 ° C. getrockneten Filter bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Ist das Wismutherz goldhaltig, so wird das Gold gleichzeitig mit dem Tellur ausgeschieden. Man behandelt dann den gewogenen Niederschlag mit Salpetersäure, wodurch das Tellur gelöst wird, und bestimmt das rückständige Gold. Oder man löst beide Metalle in Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch Eindampfen und reducirt die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von Eisenoxydulsulfat, wodurch nur metallisches Gold ausgeschieden wird.

Die Trennung der übrigen, in der vom Tellur resp. Gold abfiltrirten Flüssigkeit befindlichen Metalle ergibt sich aus dem Vorhergegangenen.

Uranpecherz.

Uranoxyduloxyd mit schwankenden Mengen von Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen, Vanadin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Calcium, Magnesium, Natrium, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser[1]).

Enthält das Mineral Selen, so empfiehlt es sich zur Bestimmung desselben die fein gepulverte Substanz in einem Strome von Chlorgas zu erhitzen (S. 186); hierdurch wird neben den Chlorverbindungen von Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel und Eisen alles Selen als Chlorselen verflüchtigt. Nach beendigter Zersetzung wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit zur Verjagung des Chlors im Wasserbade schwach erwärmt und das Selen durch Reduction mit schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit als metallisches Selen gefällt. Man verfährt hierbei genau wie bei der Bestimmung des Tellurs angegeben wurde (S. 208).

Das Vanadin wird ebenfalls zweckmässig in einer besonderen Menge der Substanz bestimmt. Man schmilzt die fein gepulverte Substanz in einem Silbertiegel etwa eine Stunde lang mit dem gleichen Gewicht von Kaliumnitrat und laugt mit Wasser aus, wodurch alles Vanadin als Kaliumvanadat in Auflösung geht. Aus dieser Flüssigkeit wird die Vanadinsäure nach der Neutralisation mit Salpetersäure durch Chlorammonium gefällt (S. 192).

Zur Bestimmung der übrigen Oxyde digerirt man die fein gepulverte Substanz mit Salpetersäure. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird derselbe durch Erwärmen mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt und die Kieselsäure abfiltrirt. Nach Verjagung der überschüssigen Säure fällt man die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle durch dieses Reagens. Arsen und Antimon (Selen) werden durch Digeriren der Schwefelmetalle mit Schwefelammonium

[1]) Cl. Zimmermann hat im käuflichen Uranoxydoxydul Thallium gefunden. Dasselbe wird daher Bestandtheil des Minerals sein.

oder bei Gegenwart von Kupfer mit Schwefelnatrium getrennt. Die in Schwefelalkalien unlöslichen Schwefelmetalle löst man in Salpetersäure und trennt Wismuth und Blei nach der S. 58 angegebenen Methode. Das vom Wismuthoxychlorid erhaltene Filtrat enthält noch Kupfer, welches als Schwefelkupfer oder Rhodankupfer bestimmt wird.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Ammoniak, fügt Schwefelammonium hinzu, löst den erhaltenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure und scheidet Eisen und Uran mit Ammoniak ab. Es ist zur Entfernung von mitgefälltem Kobalt und Nickel nothwendig, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Um nun das Eisen vom Uran zu trennen, glüht man die getrockneten Oxyde im Wasserstoffstrome, wodurch das Eisenoxyd zu Metall und das Uranoxyd zu Oxydul reducirt wird. Durch Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure geht das Eisen vollständig in Lösung. Das ungelöst zurückbleibende Uranoxydul (UO_2) wird nochmals im Wasserstoffstrome geglüht und als solches gewogen.

Man kann auch das Gemenge von Eisen und Uran in einem Strome von trockener Chlorwasserstoffsäure erhitzen; das Eisen verflüchtigt sich vollständig als Chlorür. Zur Verdrängung des Chlorwasserstoffgases leitet man einige Stunden lang Wasserstoffgas durch die Röhre und bestimmt das Gewicht des rückständigen Uranoxyduls.

Bei Gegenwart von Chromoxyd bleibt dasselbe mit dem Uranoxydul zurück. Man erwärmt alsdann das Gemenge mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt das ungelöst zurückbleibende Chromoxyd ab, wäscht aus und bestimmt dessen Gewicht (S. 35).

Die Trennung und Bestimmung der übrigen Metalle ergibt sich aus dem Vorhergehenden.

Kohlensäure und Schwefel werden in besonderen Mengen, die erstere nach der bei Dolomit, der Schwefel nach der bei Ultramarin oder Schwefelkies angegebenen Methode bestimmt.

Entwickelt das Mineral auf Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoffgas, so schaltet man zur Absorption des Schwefelwasserstoffs, bezw. zur Bestimmung der Kohlensäure, hinter der mit Schwefelsäure gefüllten Trockenröhre zwei U-förmig gebogene, Kupfervitriol-Bimsstein und Chlorcalcium enthaltende Röhren ein. Der Kupfervitriol-Bimsstein wird erhalten, indem man den zu erbsengrossen Stücken zerkleinerten Bimsstein mit einer heissen, concentrirten Lösung von Kupfervitriol (auf 60 g Bimsstein circa 30 g Kupfervitriol) übergiesst und zur Trockne verdampft. Die getrockneten Stücke werden noch etwa 4 Stunden lang bei 150—160° C. erhitzt und in einem geschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die beiden U-Röhren werden zu 5/6 mit dem präparirten Bimsstein und zu 1/6 mit Chlorcalcium gefüllt.

Wolfram.

Wolframsäure, Eisen, Mangan (Calcium, Magnesium).

Das Mineral ist nur schwer durch Digeriren mit Säuren, jedoch leicht durch Schmelzen mit dem 4fachen Gewicht von Kalium-Natriumcarbonat zersetzbar. Die in Wasser gelöste Schmelze enthält alles Wolfram als Kalium-(Natrium-)wolframiat. Eisen, Mangan etc. bleiben ungelöst zurück. Letztere werden nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, wie früher angegeben, getrennt (S. 94).

Die Wolframsäure kann aus der alkalischen Flüssigkeit entweder als solche oder als wolframsaures Quecksilberoxydul abgeschieden werden.

Um die Wolframsäure als solche aus der alkalischen Lösung abzuscheiden, übersättigt man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand noch einige Zeit bei etwa 120° C. Die Chloralkalien werden in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst, die zurückbleibende Wolframsäure abfiltrirt, mit Chlorwasserstoffsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und bei Luftzutritt geglüht. Um eine Reduction der Säure

durch die Filterkohle zu verhüten, empfiehlt es sich, das vom Niederschlage möglichst befreite Filter mit Ammoniumnitrat zu befeuchten und nach dem Trocknen am Platindraht einzuäschern. Ist die geglühte Wolframsäure nicht rein gelb, so wird dieselbe mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und das Glühen im offenen Tiegel wiederholt.

Zur Bestimmung der Wolframsäure als Quecksilberwolframiat neutralisirt man die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, vertreibt die absorbirte Kohlensäure durch Erwärmen und fügt eine genügende Menge von Quecksilberoxydulnitrat hinzu. Dann versetzt man tropfenweise mit Ammoniak, bis der Niederschlag eine braune Farbe annimmt. Nach dem Absitzen wird derselbe filtrirt und mit Wasser, welchem man etwas Quecksilberoxydulnitratlösung zugefügt hat, vollständig ausgewaschen. Der nach dem Glühen bei Luftzutritt erhaltene Rückstand ist Wolframsäure (WO_3).

Scheelit.

Calciumwolframiat, zuweilen mit kleinen Mengen Magnesium und Kupfer.

Der Scheelit kann durch Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure vollständig zersetzt werden. Man verdampft die Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 120° C. und übergiesst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Die hierbei zurückbleibende Wolframsäure wird, wie oben angegeben, bestimmt.

Calcium und Magnesium werden in der von der Wolframsäure abfiltrirten Flüssigkeit wie gewöhnlich bestimmt.

Enthält der Scheelit Kupfer, so wird dasselbe vorher durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden.

Weichblei.

Ausser Blei geringe Mengen von Silber, Kupfer, Wismuth, Antimon (Arsen), Cadmium, Eisen, Zink, Nickel (Kobalt, Mangan).

Je nach der Reinheit des Bleis verwendet man 200 bis 500 g; gewöhnlich sind 200 g Metall ausreichend. Man schlägt zuerst das zu untersuchende Blei, welches vorher gesäubert wird, auf einem Stahlambos zu einer dünnen Platte von etwa 0,5 cm Dicke aus und zerschneidet diese in Stücke von 2—3 cm Länge. Diese bringt man in eine Zweiliterflasche, übergiesst mit 1275 ccm Wasser und dann mit 325 ccm Salpetersäure, vom spec. Gewicht 1,4. Das Lösen wird durch vorsichtiges Erwärmen im Wasser- oder Sandbade unterstützt. Wird die Gasentwickelung zu heftig, so setzt man den Kolben vom Sandbade kurze Zeit ab, jedoch nicht so lange, dass sich durch Abkühlung der Flüssigkeit Bleinitrat ausscheiden kann.

Die Lösung ist nach ungefähr 3 Stunden beendet und die Flüssigkeit vollständig klar, vorausgesetzt, dass der Antimongehalt des Bleis 0,02—0,03% nicht übersteigt. Hat sich Bleiantimoniat ausgeschieden, so wird die Flüssigkeit filtrirt und der Rückstand vollständig mit Wasser ausgewaschen. Von der ferneren Behandlung dieses Rückstandes wird weiter unten die Rede sein. Man versetzt nun die salpetersaure Lösung mit 170 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser), wodurch alles Blei als Sulfat gefällt wird und füllt bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Hat man den Inhalt gehörig umgeschüttelt, so lässt man den Niederschlag absitzen und kann nun mit Hülfe eines Hebers, welcher mit derselben Flüssigkeit angefüllt ist, den grösseren Theil der klaren Lösung abheben, ohne etwas von dem Bleisulfat mitzureissen. Von der klaren Flüssigkeit verdampft man 1750 ccm zur Trockne und erhitzt den Rückstand, bis die weissen Dämpfe der Schwefelsäure auftreten. Dann fügt man nach dem Erkalten 50—60 ccm Wasser hinzu und filtrirt die kleine Menge von Bleisulfat ab. Da letzteres noch geringe Mengen von Antimon enthalten kann, so wird das Bleisulfat in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Das Schwefelantimon wird durch Digeriren mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium von dem Schwefelblei getrennt und aus dieser Lösung auf Zusatz von Chlorwasser-

stoffsäure wieder gefällt (S. 65). Die angesäuerte Flüssigkeit wird einstweilen aufbewahrt. Man leitet nun in die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, indem man dieselbe zuerst auf 70—80° C. erhitzt, und setzt das Einleiten bis zum Erkalten der Flüssigkeit fort. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so filtrirt man ab, digerirt denselben mit einer Auflösung von Schwefelkalium oder -natrium und fällt im Filtrate die in Lösung übergegangenen Sulfide von Arsen und Antimon auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Man vereinigt nun diesen Niederschlag mit dem oben aus Schwefelammonium gefällten Schwefelantimon, wäscht mit Wasser und entfernt den beigemengten Schwefel durch Schwefelkohlenstoff (siehe S. 206).

War beim Auflösen des Bleis in Salpetersäure Bleiantimoniat (welches auch etwas Arsen enthalten kann) zurückgeblieben (siehe oben), so wird dieses in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Weinsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt; dem Niederschlag wird durch Digeriren mit Schwefelnatrium das Schwefelantimon entzogen und dieses aus der filtrirten Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt. Das nach Entfernung des Bleis erhaltene Schwefelantimon (-arsen) kann gleichzeitig mit den aus der Lösung in Schwefelkalium resp. Schwefelammonium gefällten Schwefelmetallen auf demselben Filter filtrirt werden.

Das Gemenge von Schwefelantimon und Schwefelarsen wird in reiner Kalilauge gelöst, und im Uebrigen genau nach S. 74 verfahren.

Zur Trennung von Antimon und Arsen kann man auch wie folgt verfahren. Man übergiesst das getrocknete Filter in einem grösseren Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure. Ist die Papierfaser vollständig zerstört und der grösste Theil der Salpetersäure durch Abdampfen entfernt, so verdünnt man mit Wasser, fügt Natriumcarbonat in einigem Ueberschuss und etwas Natriumnitrat hinzu. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand geschmolzen und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Schmelze rein weiss erscheint.

Die erkaltete Schmelze extrahirt man mit Wasser und wäscht das zurückbleibende Natriumantimoniat zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkokol vollständig aus. Der Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Weinsäure gelöst und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die vom Natriumantimoniat abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben Natriumarsenat noch etwas Antimonsalz gelöst. Man verjagt den Alkohol durch Erhitzen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, entfernt die Salpetersäure durch Abdampfen und fällt Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff. (Siehe oben.) Die filtrirten und ausgewaschenen Schwefelmetalle übergiesst man auf dem Filter mit einer kalten concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, wodurch das Arsensulfür gelöst wird und Antimonsulfür auf dem Filter zurückbleibt. Man wiederholt zur vollständigen Entfernung des Arsens die Operation noch einige Male unter Anwendung geringer Mengen von Ammoniumcarbonatlösung. Aus dieser Lösung wird das Arsensulfür auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction ausgeschieden, und nachdem die Kohlensäure durch Erwärmen verjagt und noch etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt wurde, auf einem gewogenen Filter filtrirt und bei 110° C. getrocknet.

Die beiden Antimonsulfür-Niederschläge werden abfiltrirt und ausgewaschen. Zum Sammeln des Schwefelantimons kann man sich zweckmässig des von Stolba vorgeschlagenen Filtrirröhrchens (Fig. 29, 1/2 nat. Grösse) bedienen.

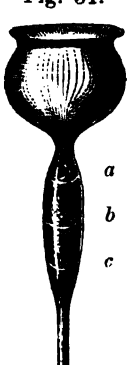
In den unteren Theil (*a*) des Röhrchens dreht man mit Hülfe einer Pincette eine kleine Quantität von Glaswolle [1]) oder Asbest so ein, dass dieselbe spiralförmig erscheint, drückt auf *a* eine zweite Schicht Glaswolle (*b*) fest auf und schliesst bei *c* mit einer lockeren Schicht Wolle. Die Röhre wird vorher, nachdem dieselbe durch schwaches Erhitzen getrocknet wurde, gewogen. Ist das Schwefelantimon ausgewaschen und die Röhre getrocknet, so verschliesst man oben lose mit einem

---

[1]) Dieses Material (durch P. Weisskopf zu Morchenstern in Böhmen zu beziehen) eignet sich besser als Asbest.

durchbohrten Stopfen, leitet einen Strom von trockener Kohlensäure hindurch, erhitzt das Schwefelantimon mit Hülfe einer kleinen Gasflamme, bis es schwarz geworden ist, entfernt dann die Kohlensäure mittelst Durchsaugen von trockner Luft und wägt das Rohr zurück.

Fig. 31.



Die in Schwefelkalium unlöslichen Schwefelverbindungen von Kupfer, Cadmium etc. löst man in verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 und 2 Thln. Wasser) und verdampft die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, bis weisse Schwefelsäuredämpfe auftreten. Bleibt beim Lösen des Rückstandes in Wasser etwas Bleisulfat ungelöst zurück, so wird dasselbe abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Zur Trennung des Wismuths von den anderen Metallen neutralisirt man die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, so dass sie noch schwach sauer reagirt, fügt etwas Cyankalium hinzu und erwärmt schwach im Wasserbade. Das Kaliumwismuthcyanür wird nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Wismuth als Carbonat gefällt. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung mit Ammoniumcarbonat in ganz geringem Ueberschuss und erhitzt längere Zeit bis zum Kochen. Das Wismuthcarbonat wird abfiltrirt, ausgewaschen und geglüht. Der Rückstand ist Wismuthoxyd (Bi_2O_3).

Die vom Kaliumwismuthcyanür abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man, um die Fällung des Kupfers zu verhindern, noch mit etwas Cyankalium und fügt einige Tropfen Schwefelkalium oder Schwefelnatrium hinzu, filtrirt den Niederschlag von Schwefelsilber und Schwefelcadmium ab, wäscht mit Wasser vollständig aus und löst denselben in verdünnter Salpetersäure. Das Silber wird auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure gefällt (S. 52)[1]) und in dem durch Ab-

---

[1]) Der Silbergehalt wird am Genauesten durch Abtreiben von 50 g Blei ermittelt (S. 189). Zur gewichtsanalytischen Bestimmung versetzt man die mit Wasser stark verdünnte Lösung von 200 g Blei in Salpeter-

dampfen concentrirten Filtrate Cadmium als Carbonat abgeschieden (S. 62).

In der vom Schwefelsilber und Schwefelcadmium abfiltrirten Flüssigkeit ist noch das Kupfer vorhanden. Man säuert dieselbe mit Schwefelsäure an, erhitzt, bis der Geruch nach Blausäure vollständig verschwunden ist, und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas (S. 50).

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage ursprünglich abfiltrirte Flüssigkeit, welche Zink, Eisen etc. enthält, versetzt man mit Ammoniak und Schwefelammonium und filtrirt die erhaltenen Schwefelmetalle ab. Geht hierbei, was gewöhnlich der Fall ist, etwas Schwefelnickel in Lösung, so wird dasselbe nach dem S. 182 angegebenen Verfahren aus dem Filtrat abgeschieden.

Durch Behandeln der Schwefelmetalle mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser (siehe S. 120), was direct auf dem Filter geschehen kann, gehen Eisen, Zink und Mangan in Lösung. Der Rückstand ist Schwefelkobalt und -nickel. Man oxydirt die Lösung mit Salpetersäure und trennt Eisen und Zink durch wiederholtes Fällen des ersteren mit Ammoniak. Das Eisenhydroxyd wird geglüht und der Rückstand gewogen.

Das vom Eisenniederschlage erhaltene Filtrat säuert man mit Essigsäure an und fällt das Zink durch Schwefelwasserstoff. Nach 24stündigem Stehen wird das Schwefelzink abfiltrirt und als solches bestimmt (S. 29).

Zur Bestimmung des **Mangans** wird das vom Schwefelzink erhaltene Filtrat durch Abdampfen concentrirt, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und das Schwefelmangan nach 24stündigem Stehen abfiltrirt. Dasselbe wird, wie S. 34 angegeben wurde, bestimmt.

Die in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Schwefelverbindungen von Kobalt und Nickel löst man in Chlor-

---

säure mit einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure und filtrirt nach vollständigem Absitzen das Chlorsilber ab. Dasselbe wird durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Silber übergeführt.

wasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure, dampft bis fast zur Trockne ab und versetzt mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Entsteht hierdurch ein geringer Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt und in dem Filtrat Kobalt und Nickel durch Kochen mit Kalilauge (S. 30, 31) abgeschieden. Zur Trennung beider verfährt man nach S. 185.

Bei der Berechnung der Analyse ist der Raum, welchen das Bleisulfat in der Flüssigkeit einnimmt, zu berücksichtigen. 100 g Blei in Bleisulfat umgewandelt nehmen 23 ccm, 200 g also 46 ccm Raum ein. Bei der Berechnung sind demnach die 1750 ccm nicht auf 2000 ccm, sondern auf 2000 — 46 = 1954 ccm oder auf 179,12 g Weichblei zu beziehen.

Die Analyse des Werkbleis kann nach vorstehendem Verfahren ausgeführt werden; es genügen hierzu schon 10—50 g Substanz. Enthält das Blei Schwefel, so wird derselbe nach dem S. 151 angegebenen Verfahren bestimmt.

Hartblei.

Bei der Analyse von Hartblei handelt es sich in der Regel nur um Bestimmung des Antimongehaltes. Hierzu verfährt man nach der S. 63 ausführlich beschriebenen Methode.

Zu vollständiger Analyse verfährt man wie zur Analyse von Weichblei angegeben wurde.

Antimon [1]).

Die Untersuchung des metallischen Antimons kann nach derselben Methode, wie die des Weichbleis bezw. Hartbleis ausgeführt werden. Schmilzt man mit Soda und Schwefel, so enthält der beim Behandeln der Schmelze mit Wasser erhaltene Rückstand die Schwefelverbindungen von Blei, Cadmium, Kupfer, Wismuth, Eisen, Nickel, Mangan und Zink. Die Lösung enthält Antimon, Zinn und Arsen,

---

[1]) Zur Bestimmung des Antimons in Antimonschlacken verfährt man wie bei Hartblei angegeben wurde.

welch' letztere nach der S. 76 angegebenen Methode getrennt werden.

Den Schwefelgehalt bestimmt man nach dem S. 151 angegebenen Verfahren; man wendet zur Zersetzung ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure an.

Rohzink.

Dasselbe enthält zwischen 0,5—2% Blei, ferner stets Eisen, Cadmium, Arsen und zuweilen Antimon, Mangan, Kupfer, Zinn und Schwefel.

Ein 50—100 g wiegendes Stück Zink wird an einem Platindrahte in ein geräumiges Becherglas gehängt, welches mit verdünnter Schwefelsäure zu drei Viertel gefüllt ist, so dass das Zinkstück etwa zur Hälfte in die Flüssigkeit eintaucht. Nachdem sich eine genügende Menge des Metalls gelöst hat, filtrirt man die Flüssigkeit rasch durch ein Faltenfilter ab und wäscht aus. Es gelingt auf diese Art eine reine Auflösung von Zinksulfat zu erhalten, da, so lange noch Zink vorhanden ist, keine anderen Metalle in Schwefelsäure gelöst werden. Die das Zink verunreinigenden Metalle lagern sich theilweise auf das Zink ab oder bleiben nach dem Filtriren auf dem Filter zurück. Das ungelöste Zink wird von dem schwammartigen Ansatze befreit, mit Wasser abgespült, getrocknet und gewogen. Die in Lösung übergegangene Menge von Zink ergibt sich aus der Differenz.

Die schwammartige Masse, sowie den auf dem Filter befindlichen Rückstand digerirt man mit Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Löst man den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, so bleibt etwa vorhandenes Zinn als Oxyd mit Antimonoxyd, Kieselsäure und Kohle zurück. Der abfiltrirte Niederschlag wird ausgewaschen und, nachdem das trockene Filter eingeäschert wurde, im Silbertiegel mit Natriumhydroxyd geschmolzen. Antimon und Zinn werden dann, wie S. 71 angegeben, getrennt.

Bei einem Gehalt an Kieselsäure und Kohle ist es zweckmässig, diese Bestandtheile in einer besonderen Probe der in

Salpetersäure gelösten Substanz zu bestimmen. Die Flüssigkeit wird abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erwärmt, wobei Kieselsäure und Kohle zurückbleiben, welche abfiltrirt und ausgewaschen werden. Die Kohle wird durch Verbrennen in Sauerstoffgas bestimmt (siehe: Organische Analyse) und die im Porzellanschiffchen zurückbleibende Kieselsäure gewogen. Die erhaltene Kieselsäure ist auf ihre Reinheit zu prüfen.

Die vom Zinnoxyd abfiltrirte heisse Flüssigkeit fällt man unter Beachtung des S. 75 Mitgetheilten, mit Schwefelwasserstoffgas und digerirt die erhaltenen Schwefelmetalle mit Schwefelkalium. Da beim Auflösen des Metalls Arsen und Antimon als Arsen- und Antimonwasserstoff theilweise entweichen, so müssen diese Metalle in einer besonderen Probe bestimmt werden (siehe weiter unten).

Die in Schwefelkalium ungelöst zurückgebliebenen Schwefelmetalle werden in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser und Alkohol aufgenommen und das Bleisulfat mit verdünntem Alkohol ausgewaschen (S. 49).

In der vom Bleisulfat abfiltrirten Lösung verjagt man zuvörderst den Alkohol, versetzt dann mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und filtrirt nach längerem Erhitzen das Cadmiumcarbonat ab. Letzteres wird wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung wiederholt. Der geglühte Niederschlag ist Cadmiumoxyd (S. 62).

Zur Bestimmung des **Kupfers** wird das erhaltene Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 50) gefällt.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Metalle der Schwefelammoniumgruppe enthält, versetzt man mit Ammoniak und Schwefelammonium. Die erhaltenen Schwefelmetalle werden wie beim Weichblei angegeben getrennt.

Zur Bestimmung von **Antimon** und **Arsen** löst man 25—50 g Zink in Königswasser, verdampft die überschüssige

Säure und fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas. Die Trennung wird nach dem S. 73 beschriebenen Verfahren bewirkt. Ist Zinn vorhanden, so geht dieses ebenfalls in den Schwefelwasserstoff-Niederschlag über und muss dann die S. 76 angegebene Trennungsmethode angewendet werden.

Entwickelt das Zink mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas, was man durch Einleiten des Wasserstoffgases in alkalische Bleilösung constatiren kann, so wird der Schwefel nach dem S. 151 angegebenen Verfahren bestimmt.

Handelt es sich um einfache Werthbestimmung von Zink oder Zinkstaub, so bestimmt man in einem geeigneten Apparat die Quantität von Wasserstoffgas, welche eine gewogene Menge des Materials entwickelt, und berechnet hieraus den Gehalt an metallischem Zink.

Schwarzkupfer [1]).

Kupfer, Eisen, Blei, Silber, Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Nickel, Kobalt, Schwefel.

Je nach der Reinheit des Kupfers werden 50—100 g der blank gemeisselten Kupferstücke mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht digerirt, bis kein metallischer Rückstand hinterbleibt, mit Wasser verdünnt und das Unlösliche abfiltrirt. Die Lösung bringt man in einen Zweiliterkolben und verdünnt bis zur Marke.

Den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand, welcher ausser Zinn, Antimon, Arsen, noch kleine Mengen von Kupfer, Blei etc. enthalten kann, erhitzt man in einem Porzellantiegel mit entwässertem Natriumthiosulfat (S. 64), laugt die Schmelze mit Wasser aus und filtrirt das Unlösliche (CuS, PbS etc.) ab.

---

[1]) Die Analyse des Schwarzkupfer wird am einfachsten auf elektrolytischem Wege ausgeführt. (Siehe: Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 2. Auflage. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chemie 21. 229) hat einen Gang der Analyse ohne Anwendung der Elektrolyse ausgearbeitet, welchen ich in der obigen Darstellung im Wesentlichen wiedergegeben habe.

Die Lösung der Schmelze kann Antimon, Arsen und Zinn enthalten, welche nach S. 76 zu trennen sind.

Den unlöslichen Rückstand von Schwefelkupfer, Schwefelblei etc. digerirt man mit Salpetersäure, versetzt mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, filtrirt etwaiges Chlorsilber auf einem gewogenen Filter ab (S. 52), verdampft das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade, bestimmt das Bleisulfat (S. 58) und fällt nach Verjagung des Alkohols im Filtrate das Wismuth als Wismuthoxychlorid (S. 59).

Man theilt die salpetersaure Auflösung des Kupfers in zwei Theile und fügt zu der einen, 1 Liter betragenden Hälfte einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, so verfährt man mit demselben wie oben angegeben.

Zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fügt man unter Annahme, dass in 1 Liter 50 g Kupfer gelöst enthalten sind, 85 g concentrirte Schwefelsäure mit der nöthigen Vorsicht hinzu, verdampft im Wasserbade zur Entfernung der Salpetersäure und löst den Rückstand in Wasser. Man filtrirt die Lösung ab, wäscht den aus Bleisulfat bestehenden Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure vollständig aus und entfernt letztere durch Auswaschen mit Alkohol. Da der Alkohol keine Metalle gelöst enthält, so fängt man denselben besonders auf. Das Bleisulfat wird als solches bestimmt (S. 49) und auf seine Reinheit geprüft [1]).

Die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit verdünnt man mit so viel Wasser, dass die Gesammtmenge circa 4 Liter beträgt, versetzt mit 200 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,12 und leitet in die vorher auf 70—80° C. erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe stark danach riecht.

Man bringt nun die Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen tarirten, 6 Liter haltenden Kolben und wägt die Flasche zurück. Das Gewicht der Lösung ergibt sich, wenn man von dem Gesammtgewicht das Gewicht der leeren Flasche und

---

[1]) Dasselbe muss sich in Ammoniumacetat vollständig auflösen.

das des Schwefelkupfers (welches man aus der abgewogenen Menge von Kupfer berechnet), in Abzug bringt.

Hat sich der Niederschlag von Schwefelkupfer in der Flasche vollständig abgesetzt, so hebert man die klare Lösung so weit als möglich ab und wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Rest der Lösung wiederum zurück.

Die abgeheberte Flüssigkeit verdampft man in einer Porzellanschale und entfernt schliesslich den grössten Theil der Schwefelsäure durch Erhitzen im Sandbade, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, oxydirt mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure und fällt mit Ammoniak. Das Eisenhydroxyd wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt. Das Filtrat enthält Nickel, Kobalt und Zink, welche, wie früher angegeben, getrennt werden. Die gefundenen Mengen von Eisen, Nickel etc. sind auf die ganze Menge der Lösung zu berechnen.

Der in der Flasche enthaltene Niederschlag von Schwefelkupfer enthält noch Antheile von Antimon, Arsen und Zinn. Zur Bestimmung derselben übergiesst man den Inhalt der Flasche (ohne den Rest der Lösung zu filtriren) mit Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss, fügt concentrirte Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung in genügender Menge hinzu und erwärmt längere Zeit im Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man das Ganze in eine tarirte Flasche, bestimmt das Gewicht, hebert, nachdem das Schwefelkupfer sich abgesetzt hat, die klare Lösung ab und wägt zurück. Aus der Lösung fällt man Antimon, Arsen und Zinn durch verdünnte Schwefelsäure und verfährt im Uebrigen wie S. 76 angegeben. Selbstverständlich sind die gefundenen Mengen der genannten Metalle auf das Ganze zu berechnen. Man filtrirt nun das mit Schwefelkalium digerirte Schwefelkupfer auf ein Filter ab, wäscht mit Wasser, welchem man etwas Schwefelkalium zufügt, aus, löst in Salpetersäure unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und verdampft zur Entfernung der Salpetersäure wiederholt unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Die Salzmasse löst man in Wasser und filtrirt den aus Wismuthoxychlorid bestehenden Niederschlag ab. Um die im

Wismuthniederschlage enthaltenen kleinen Mengen von Kupfer zu entfernen, löst man denselben in Chlorwasserstoffsäure, macht mit Kalilauge alkalisch, fügt Cyankalium im Ueberschuss und alsdann Schwefelkalium hinzu. Das ausgeschiedene Schwefelwismuth kann als solches bestimmt oder in Wismuthoxyd übergeführt werden.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure, bezw. der im Schwarzkupfer vorhandenen schwefeligen Säure, versetzt man 400 ccm der ursprünglichen salpetersauren Lösung mit Baryumnitrat und bestimmt das Baryumsulfat wie gewöhnlich. (Vgl. S. 150.)

Zur Bestimmung der Phosphorsäure verdampft man eine andere Quantität (etwa 400 ccm) der ursprünglichen Lösung zur Entfernung der Salpetersäure wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt die Lösung des Rückstandes mit Wasser auf circa 1500 ccm, sättigt die warme Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, spült das Ganze in eine tarirte, etwa 2 Liter fassende Flasche und bestimmt das Gewicht. Zur Bestimmung der Phosphorsäure hebert man einen Theil der gewogenen Flüssigkeit ab, verdampft dieselbe wiederholt mit Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure aus der salpetersauren Lösung des Rückstandes mit Ammoniummolybdat (S. 37).

Gaarkupfer.

Dasselbe enthält ausser den im Schwarzkupfer enthaltenen Metallen noch Kupferoxydul.

In Betreff der Bestimmung der in Gaarkupfer enthaltenen Metalle verweise ich auf das vorige Beispiel.

Die Bestimmung des Kupferoxyduls basirt darauf, dass dasselbe sich mit einer verdünnten und neutralen Silbernitratlösung umsetzt, unter Bildung von Silber und basischem Kupfernitrat, welche sich ausscheiden, und Kupfernitrat, welches in Lösung bleibt.

$$3\,Cu_2O + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 2\,Cu_2H_3NO_6 + 2\,CuN_2O_6 + 6\,Ag.$$

Man löst etwa 2 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und gibt ungefähr 1 g der zu untersuchenden Kupferprobe hinzu. Nach beendeter Zersetzung (in der Kälte) filtrirt man ab, wäscht den Rückstand aus, löst denselben in verdünnter Salpetersäure, fällt das Silber mit Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Kupfer im Filtrate. Das gefundene Kupfer mit 1,5 multiplicirt gibt die Menge des als Oxydul vorhanden gewesenen Kupfers; durch Multiplication mit 1,68948 erhält man die Menge des Kupferoxyduls; mit 0,18948 die des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs (Hampe).

Zinn.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen sind Kupfer, Blei, Wismuth, Eisen, Zink, Arsen und Antimon.

Oxydirt man das Metall durch verdünnte Salpetersäure, so bleibt nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure das Zinn vollständig als Oxyd zurück. Dieses enthält indess noch immer wägbare Mengen der anderen Metalle, besonders Kupfer, Blei und Antimon. Durch Schmelzen des ausgewaschenen Rückstandes mit Soda und Schwefel oder besser mit entwässertem Natriumhyposulfit und nachheriges Auslaugen mit Wasser bleiben die beiden ersten Metalle als Schwefelverbindungen zurück; die in Lösung befindlichen Sulfide von Arsen, Zinn und Antimon werden mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und nach S. 76 getrennt.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelmetalle werden in Salpetersäure gelöst und der Hauptlösung hinzugefügt.

Die Methode der Analyse ergibt sich aus den vorhergegangenen Beispielen.

Wismuth.

Enthält Blei, Silber, Kupfer, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel und Schwefel.

Man löst eine grössere Menge des Metalls in verdünnter Salpetersäure und fällt nach dem Verdampfen der über-

schüssigen Säure die geringe Menge Silber durch Chlorwasserstoffsäure. Von der letzteren muss so viel hinzugefügt werden, dass beim Verdünnen mit Wasser kein Wismuthoxychlorid ausfällt.

In der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Wismuth als Oxychlorid (S. 56 u. 59). Das erhaltene Wismuthoxychlorid ist vom Kupfer zu trennen. (Siehe Schwarzkupfer.)

Das Filtrat enthält die übrigen Körper, welche nach den bekannten Methoden getrennt werden. (S. 181.)

Silber.

Dasselbe enthält gewöhnlich Spuren von Gold, Blei, Kupfer, Antimon und Arsen.

Zur Bestimmung des Goldgehaltes löst man 25—50 g in verdünnter, chlorfreier Salpetersäure und bestimmt das Gold, wie beim Bleiglanz angegeben wurde (S. 201).

Würfelnickel.

Enthält Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Kobalt, Schwefel (Kohle) und Kieselsäure.

Bezüglich der Methode der Analyse verweise ich auf Nickelstein (S. 181).

Die Bestimmung des Kohlenstoffs geschieht nach der bei Roheisen angegebenen Methode.

Roheisen, Stahl, Spiegeleisen, Ferromangan.

Bei der vollständigen Analyse sind zu berücksichtigen: Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Chrom, Wolfram, Aluminium, Titan, Antimon, Arsen, Calcium, Magnesium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff, letzterer theils chemisch gebunden, theils als Graphit vorhanden.

Bestimmung von Eisen, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel, Chrom, Titan, Calcium, Magnesium und Silicium.

Ungefähr 5—10 g Eisenpulver oder Bohrspähne werden in einer grossen Platinschale oder auch in einer guten Porzellanschale in Chlorwasserstoffsäure gelöst und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Nachdem man den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet hat, löst man denselben im Wasser und filtrirt das Ungelöste ab. Der Rückstand enthält neben Kieselsäure noch Graphit, ferner Titaneisen, Chromeisen, Phosphor- und Kohlenstoffeisen. Nach dem Trocknen äschert man das Filter sammt Niederschlag im Platintiegel ein, schmilzt mit dem gleichen Gewicht eines Gemisches aus gleichen Theilen Soda und Salpeter, löst die erkaltete Schmelze in Wasser und wäscht den Rückstand aus. Zur Abscheidung der Kieselsäure im Filtrate säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an und dampft ein (S. 159). Den unlöslichen Theil der Schmelze löst man in Chlorwasserstoffsäure, dampft ab, befeuchtet den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, löst auf Zusatz von Wasser, filtrirt den Rest von Kieselsäure ab und fügt das Filtrat der Haupteisenlösung hinzu. Letztere bringt man auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 ccm). Die Kieselsäure ist auf einen Gehalt an Titansäure zu prüfen (S. 107, 144)[1]).

---

[1]) Zur alleinigen Bestimmung der Kieselsäure empfehlen Drown und Shimer etwa 1 g Eisen mit 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, in einer Platin- oder Porzellanschale zu digeriren, nach beendeter Einwirkung 25—30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzuzufügen und so lange unter Eindampfen zu erhitzen, bis die Schwefelsäure fast vollständig verflüchtigt ist. Nach dem Erkalten fügt man soviel Wasser hinzu, bis alles Eisensalz gelöst ist, erwärmt, filtrirt heiss und wäscht den Rückstand zuerst mit heissem Wasser, dann mit 25—30 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,112, schliesslich mit heissem Wasser vollständig aus. Die Kieselsäure wird geglüht und gewogen.

v. Jüptner empfiehlt, die Eisenspähne in einer Porzellanschale mit concentrirter Salzsäure zu übergiessen und eine kleine Menge von Kaliumchlorat hinzuzufügen. Nach erfolgter Auflösung verdampft man im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet nach dem Erkalten mit concentrirter

Die chlorwasserstoffsaure Lösung enthält ausser den vorhandenen Metallen noch den Rest von Kieselsäure und Titansäure. Man kann die Bestimmung der letzteren mit der des Aluminiums und Chroms vereinigen. Zu diesem Zwecke oxydirt man einen aliquoten Theil der Lösung (etwa 200 ccm) mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat und fällt mit Ammoniak (am besten in einer Platin- oder Porzellanschale). Die Flüssigkeit erhitzt man so lange, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt den Niederschlag (welcher die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom, ferner Kieselsäure, Phosphorsäure und Titansäure enthält) ab und schmilzt denselben im Platintiegel mit Kaliumhydrosulfat. Die Schmelze laugt man mit kaltem Wasser aus, filtrirt die Kieselsäure ab und scheidet im Filtrate die Titansäure, nach dem S. 144 angegebenen Verfahren ab [1]).

Zur Trennung des Eisens von Aluminium und Chrom versetzt man die von Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit mit so viel Weinsäure, dass auf Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction keine Fällung entsteht, und fällt das Eisen in einem verschliessbaren Kolben auf Zusatz von Schwefelammonium. Das Schwefeleisen wird nicht eher filtrirt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rein gelb erscheint. Das Filtrat enthält Aluminium, Chrom und Phos-

---

Salzsäure und verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser. Die rückständige Kieselsäure wird zuerst mit verdünnter Salzsäure (1 : 1), dann mit Wasser vollständig ausgewaschen und geglüht und gewogen.

[1]) Drown und Shimer erhitzen zur Bestimmung der Titansäure das Eisen im Porzellanschiffchen in einem Strom von trockenem Chlorgas. Eisenchlorid und Manganchlorid condensiren sich vorzugsweise im Verbrennungsrohr, besonders, wenn dasselbe länger als gewöhnlich angewendet wird. Die Chloride von Silicium und Titan werden in einer mit Wasser theilweise angefüllten Vorlage aufgefangen. Beim nachherigen Kochen der Lösung fällt ein Gemenge von Titansäure mit Kieselsäure aus. Zur vollständigen Ausscheidung säuert man mit Chlorwasserstoffsäure stark an, fügt circa 15 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und verdampft bis zur Entfernung der Salzsäure. Man filtrirt die Kieselsäure ab und fällt im Filtrate die Titansäure durch längeres Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung.

phorsäure. Man verdampft dasselbe in einer Platinschale auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat und Kaliumchlorat zur Trockne und glüht den Rückstand zur Oxydation der Kohle nach Befeuchten mit Ammoniumsulfat bezw. Ammoniumnitrat (siehe S. 173). Der Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat versetzt, bis sie eben alkalisch reagirt, wodurch Aluminium und Chrom (nebst Phosphorsäure) gefällt werden. Fügt man zu dieser Flüssigkeit Bromwasser in genügender Menge und erwärmt, so geht Chromsäure in Auflösung, welche in dem Filtrate nach dem S. 114 angegebenen Verfahren bestimmt wird.

Der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd enthält noch Phosphorsäure. Derselbe wird vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt (S. 37) und in Abzug gebracht.

Zur alleinigen Bestimmung des Aluminiums schlägt John E. Stead folgendes Verfahren vor. Man versetzt die von Kieselsäure befreite Lösung des Eisens mit einer kleinen Menge von Natriumphosphat, neutralisirt die freie Säure mit Ammoniak, fügt Natriumthiosulfat (Hyposulfit) im Ueberschuss hinzu und kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefeldioxyd riecht. Der entstandene Niederschlag wird filtrirt, in Salzsäure gelöst, die Lösung in einer Silberschale eingedampft und der Rückstand mit Natriumhydrat geschmolzen. Man löst die Schmelze in Wasser, filtrirt die unlöslichen Hydroxyde ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure schwach an, versetzt nochmals mit Natriumphosphat und kocht wiederholt mit Natriumthiosulfat. Ist das Schwefeldioxyd entfernt, so fügt man Ammoniumacetat hinzu und erhitzt noch kurze Zeit. Der Niederschlag von Aluminiumphosphat wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung von Eisen, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer, Calcium und Magnesium wird ein aliquoter Theil der chlorwasserstoffsauren Lösung, etwa 250 ccm, zur Oxydation des Eisens mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure ver-

setzt, bis die Flüssigkeit die Farbe des Broms angenommen hat, und dann im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Den trocknen Rückstand oxydirt man nochmals mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit Bromwasser, fügt die 6—7fache Menge des vorhandenen Eisenoxyds an neutralem Kaliumoxalat (1 : 3) hinzu, digerirt und bringt den Rest von Eisenoxyd durch verdünnte Essigsäure in Lösung. Erhitzt man nun die mit Wasser verdünnte [1]) Flüssigkeit zum Kochen und fügt mindestens ein gleiches Volumen Essigsäure hinzu (S. 170), so entsteht ein Niederschlag, welcher alles Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer, Calcium und Magnesium (und einen Theil des Mangans) [2]) als Oxalate enthält. Die überstehende Flüssigkeit enthält Eisen und Aluminium als oxalsaure Doppelsalze gelöst. Da der Gehalt an Zink, Kobalt etc. in den meisten Fällen nur äusserst gering ist, so empfiehlt es sich, um die Abscheidung der Oxalate und auch das Sammeln des Niederschlages zu erleichtern, vor Zusatz der Essigsäure, 0,1—0,2 g Magnesiumoxyd [3]) hinzuzufügen, so dass durch Essigsäure ein Niederschlag von Magnesiumoxalat mit den andern oxalsauren Salzen entsteht. Man bestimmt dann das im Eisen enthaltene Magnesium in einer anderen Probe. Bei Anwendung von Magnesiumoxyd enthält der Niederschlag auch die ganze Menge von Mangan. Nach 6stündigem Stehen des bedeckten Glases in der Wärme filtrirt man ab, wäscht mit der aus gleichen Theilen Alkohol, Essigsäure und Wasser bestehenden Waschflüssigkeit vollkommen aus und führt die Oxalate durch schwaches Glühen in Oxyde über (S. 170).

Letztere löst man in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, fällt und bestimmt das Kupfer als Schwefelkupfer, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt in einem verschliessbaren Becherkolben mit Schwefelammonium in geringem Ueberschuss. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so filtrirt man ab,

[1]) Man richtet die Verdünnung so ein, dass in je 50 ccm der zu fällenden Flüssigkeit etwa 0,4—0,5 g Eisen gelöst enthalten sind.

[2]) Das Mangan wird in einer besonderen Probe bestimmt.

[3]) Man löst Magnesia in Chlorwasserstoffsäure und entfernt die Säure vollständig durch Eindampfen im Wasserbade.

wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat zufügt, aus und spritzt den Niederschlag in eine Porzellanschale. Durch Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure geht fast alles Mangan in Auflösung, während noch ein Rest desselben mit den Schwefelverbindungen von Nickel, Kobalt und Zink ungelöst zurückbleibt. Man filtrirt die essigsaure Lösung ab, wäscht den Rückstand mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Essigsäure zufügt, aus und suspendirt denselben in mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser (S. 120), wodurch der Rest des Mangans nebst Zink in Lösung geht; Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben ungelöst zurück. Dieselben werden in Salpetersäure unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach S. 32 getrennt.

Zur Trennung des Mangans vom Zink und Bestimmung des letzteren stellt man eine essigsaure Lösung her und fällt das Zink als Schwefelzink.

Eisen und Aluminium können in der von den Oxalaten abfiltrirten Flüssigkeit nach S. 41 u. 105 getrennt werden.

Calcium und Magnesium befinden sich in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit. Dieselben werden nach S. 103 getrennt.

Zur Bestimmung von Kobalt, Nickel, Zink etc. lässt sich auch das S. 101 u. 119 beschriebene Verfahren, welches auf vorheriger Abscheidung des Eisens als basisches Acetat, Carbonat oder Sulfat basirt, benutzen.

Bestimmung des Mangans. In den meisten Fällen wird von den Metallen, welche mit dem Eisen legirt sind, nur die Bestimmung des Mangans verlangt. Dieselbe lässt sich maassanalytisch nach der Volhard'schen Methode ausführen. Man löst die abgewogene Menge Eisen in Chlorwasserstoffsäure und verdampft die Lösung zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe zur Trockne, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure, oxydirt mit Salpetersäure, dampft nochmals ein und digerirt den Rückstand zur Zersetzung der Nitrate mit Chlorwasserstoffsäure. Zur Bestimmung des Mangans in der Lösung verfährt man genau nach S. 96.

Eine weitere Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans rührt von Hampe her. Dieselbe basirt auf Ueberführung des Mangans in Mangansuperoxyd mittelst Kaliumchlorat und Salpetersäure in der Siedhitze. Das gebildete Superoxyd wird mit titrirter Eisenoxydulsulfatlösung reducirt und der Ueberschuss an letzterem mit Kaliumpermanganat ermittelt. Es kommen folgende Reactionen in Betracht:

$$KClO_3 + HNO_3 = HClO_3 + KNO_3$$

$$2\,HClO_3 + Mn(NO_3)_2 = \underbrace{MnO_2}_{\text{unlöslich}} + 2\,ClO_2 + HNO_3$$

$$MnO_2 + 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O.$$

Zur Abscheidung von reinem Mangansuperoxyd ist die Anwendung einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 (Siedepunct 123° C.) und successives Hinzufügen von Kaliumchlorat erforderlich. Zur Ausführung löst man, je nach dem Mangangehalte, 1—10 g Eisen in 25—50 ccm Salpetersäure [1]) von angegebenem spec. Gewicht in einem langhalsigen Kölbchen, unter Zusatz von kleinen Mengen Kaliumchlorat, welches man in Pausen hinzufügt, auf, kocht 5—10 Minuten, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, filtrirt vom Mangansuperoxyd ab, wäscht vollständig mit Wasser aus und spritzt, nach Durchstossen des Filters, den Niederschlag in das Kölbchen zurück.

Um die letzten Reste von Mangansuperoxyd vom Filter zu entfernen, lässt man aus der Bürette einige Cubikcentimeter der titrirten sauren Eisenoxydulsulfatlösung auf den Rand des Filters ausfliessen, gibt sodann eine genügende Menge derselben Lösung in das Kölbchen, verschliesst mit einem Ventil und erwärmt im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Superoxyds. Der Ueberschuss an Eisenoxydulsalz wird mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. (Siehe Capitel Titrirmethoden.)

Für manganreiche Spiegeleisen oder Ferromangan wendet man eine Eisenlösung an, welche 71,4085 g Eisenoxydul-

[1]) Bei graphithaltigem Eisen wendet man stets die 20fache Menge Salpetersäure an.

ammoniumsulfat in 1 Liter Wasser gelöst enthält. Vor dem Auffüllen mit Wasser bis zu 1 Liter fügt man 50 ccm Schwefelsäure hinzu. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,005 g Mangan. Eine gleichwerthige Chamäleonlösung erhält man durch Auflösen von 5,7547 g reinem krystallisirtem Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser. Es ist zweckmässig, den Titer dieser Lösung besonders zu controlliren und alsdann mit derselben den Titer der Eisenoxydulsulfatlösung zu stellen.

Ist in der zu oxydirenden Lösung des zu untersuchenden Roheisens Schwefelsäure in grösserer Menge vorhanden, so wirkt letztere störend auf die Bildung von Mangansuperoxyd mittelst Kaliumchlorat und Salpetersäure ein. Zur Entfernung der Schwefelsäure versetzt man die Lösung mit Baryumnitrat. Die im Eisen in der Regel vorkommenden Mengen von Schwefel stören indess die Abscheidung von MnO_2 nicht. Die Manganbestimmung wird ferner beeinträchtigt durch grösseren Gehalt an Kobalt, Blei und Wismuth. Auch in diesem Falle können gute Resultate erzielt werden, wenn man den erhaltenen Mangansuperoxyd-Niederschlag wiederum in einem Gemisch von Salpetersäure und Oxalsäure löst und die Oxydation mit Kaliumchlorat wiederholt. Kupfer, Zink, Nickel und Zinn schaden nicht, so dass die Methode auch zur Bestimmung von Mangan in Handelsmetallen und in Legirungen geeignet ist.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans trennt man dasselbe zunächst vom Eisen durch Fällung des letzteren als basisches Eisenacetat (siehe Spatheisenstein S. 102) und fällt das Mangan als Sulfür. Hierbei ist indess zu berücksichtigen, dass auch Kobalt, Nickel, Zink etc. in den Manganniederschlag übergehen. Die Abscheidung des Mangans in der vom Eisenacetat abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich auch als Superoxyd, durch Oxydation derselben mittelst Brom bewirken. Man verfährt in der Art, dass man die Flüssigkeit mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt, aufkocht und alsdann mit Bromdampf gesättigte Luft in die Flüssigkeit einleitet. Der Manganniederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und durch Glühen in Mn_3O_4 übergeführt.

Bestimmung von Wolfram. Zur Bestimmung wird

dasselbe in unlösliche Wolframsäure übergeführt. Zur Oxydation wendet man entweder Königswasser oder Brom an. Im ersteren Falle übergiesst man die Eisenspähne mit Königswasser, erwärmt und verdampft schliesslich zur Trockne. Bei Anwendung von Brom, welches den Vorzug besitzt, dass sich zunächst wenig Wolframsäure ausscheidet und dementsprechend die Auflösung des Eisens sich rascher vollzieht, übergiesst man das Eisen mit Wasser und fügt das Brom nach und nach in kleinen Mengen hinzu. In beiden Fällen muss schliesslich eine salpetersaure Auflösung hergestellt werden. Man verdampft wiederholt mit Salpetersäure zur Trockne, löst schliesslich den Rückstand in dieser Säure und filtrirt die ungelöst zurückbleibende Wolframsäure (nebst Kieselsäure) ab. Da die Wolframsäure noch eisenhaltig ist, so schmilzt man sie im Platintiegel mit Natriumcarbonat, laugt mit Wasser aus und filtrirt von dem rückständigen Eisenoxyd ab. Das Filtrat, welches Natriumwolframiat enthält, säuert man in einer Porzellanschale mit Salpetersäure an, verdampft im Wasserbade zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure und bestimmt, nach Filtration und Glühen, die Summe von Wolframsäure und Kieselsäure. Um die Kieselsäure, welche in Abzug zu bringen ist, von der Wolframsäure zu trennen, schmilzt man mit dem 5fachen Gewicht an Kaliumhydrosulfat, bis keine Flocken von Wolframsäure in der Schmelze mehr sichtbar sind und extrahirt nach dem Erkalten mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat. Die rückständige Kieselsäure wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Alleinige Bestimmung des Kupfers. Da dasselbe in der Regel nur in kleiner Menge vorhanden ist, so sind zur Bestimmung 5—10 g erforderlich. Man löst in Salzsäure und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das erhaltene Schwefelkupfer als solches durch Glühen im Wasserstoffstrom zu bestimmen, gibt kein zuverlässiges Resultat. Ein solches lässt sich nur erhalten durch Auflösen des Schwefelwasserstoff-Niederschlages in Salpetersäure und elektrolytische Fällung des Kupfers aus dieser Lösung (siehe Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 2. Auflage).

Der Gehalt an Eisen im Roheisen wird gewöhnlich aus der Differenz berechnet. Zur directen Bestimmung desselben kann ein Theil der chlorwassertoffsauren Auflösung entweder mit Chamäleon (S. 94) oder Zinnchlorür (S. 104) titrirt werden. Bei Anwendung der ersteren Methode ist es rathsam, vorher einzudampfen, da die in der Flüssigkeit absorbirten Kohlenwasserstoffe leicht zersetzend auf Chamäleon einwirken können. Es ist selbstverständlich, dass die Auflösung vor der Titrirung mit Permanganat durch Zink reducirt werden muss. (Siehe Spatheisenstein.)

Bestimmung von Arsen und Antimon (auch Phosphor).

Man löst ungefähr 10 g Roheisen in einem geräumigen Becherkolben in Königswasser, verdampft, wenn keine Einwirkung mehr sichtbar ist, im Wasserbade zur Trockne und erwärmt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Den in Königswasser unlöslichen Rückstand schmilzt man mit Soda und Salpeter und fügt die wässerige Lösung der Schmelze der chlorwasserstoffsauren Auflösung hinzu. Nachdem man das Eisenchlorid durch Erwärmen mit schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit in Eisenchlorür übergeführt hat, sättigt man in der Wärme die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas und filtrirt die erhaltenen Schwefelmetalle ab. Durch Digeriren des Niederschlages mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium gehen Arsen und Antimon in Lösung, welche, wie S. 73 und 124 angegeben, wieder gefällt und bestimmt werden können.

Einfacher gestaltet sich wohl die Trennung der beiden Metalle durch Verflüchtigung des Arsens als Chlorür. Man verfährt hierzu nach Seite 76.

Um möglichst rasche Ausführung mehrerer Arsenbestimmungen nebeneinander zu ermöglichen, hat v. Reis das nachfolgende Verfahren ausgearbeitet, welches gute und mit anderen Methoden übereinstimmende Resultate liefert. Man übergiesst das Eisen (je nach der Menge des Arsens 10—25 g)

in einem geräumigen Becherglas mit 100 ccm Wasser und fügt 20 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu. Ist die Einwirkung vorüber, so kocht man etwa 10 Minuten lang, filtrirt die heisse Lösung ab und wäscht den Rückstand aus. Letzterer enthält ausser Kohlenstoff und Resten ungelöster Eisenverbindungen die ganze Menge der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. Den Rückstand bringt man in ein Becherglas, übergiesst mit circa 20 ccm Wasser, fügt 3—4 g Kaliumchlorat und circa 20 ccm concentrirte Salzsäure hinzu. Man unterstützt die Einwirkung durch Erwärmen und setzt letzteres bis zur Entfernung des Chlors fort. Die mit etwa 25 ccm Wasser verdünnte Lösung wird filtrirt und der unlösliche Rückstand mit verdünnter heisser Salzsäure ausgewaschen. Die erhaltene Lösung enthält neben Arsen vorzugsweise Kupfer und Eisen. Zur Fällung und Trennung des Arsens von den anderen Metallen wendet v. Reis das sulfokohlensaure Ammonium an. Enthält die Arsenlösung grössere Mengen von Eisen (dies ist z. B. bei Roheisen der Fall), so ist es zweckmässig, die Eisenlösung vor der Fällung mit sulfokohlensaurem Ammonium zu reduciren. Es empfiehlt sich diese Reduction in der Siedhitze mit Natriumhypophosphit zu bewirken, welches man nach und nach in fester Form hinzugibt. Bei geringeren Mengen von Eisen lässt sich die Reduction durch das sulfokohlensaure Ammonium selbst bewirken. Zur Fällung des Arsens versetzt man die abgekühlte Lösung mit der Lösung des sulfokohlensauren Ammoniums und rührt, um den sich bildenden Arsenniederschlag zu dichten Flocken zu vereinigen, längere Zeit kräftig um. Nach erfolgter Abscheidung filtrirt man, wäscht das Schwefelarsen zuerst mit warmer verdünnter Salzsäure und zuletzt mit heissem Wasser aus und löst dasselbe auf dem Filter mit etwa 10 ccm concentrirtem Ammoniak. Das Auswaschen des Filters bewirkt man mit verdünntem Ammoniak und oxydirt die erhaltene Lösung mit circa 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd (welches keine Phosphorsäure enthalten darf!) unter Erwärmen. Nach dem Erkalten fällt man die Arsensäure mit Chlormagnesiumlösung und bestimmt dieselbe als Magnesiumpyroarsenat. Es empfiehlt sich, den

Niederschlag in Salpetersäure zu lösen, in einem Porzellantiegel einzudampfen und den Rückstand zu glühen (siehe hierüber Seite 74).

Das sulfokohlensaure Ammonium stellt man durch Schütteln von 500 ccm concentrirtem Ammoniak mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff dar. Da die Vereinigung nur träge vor sich geht, so ist es vortheilhafter, eine alkoholische Ammoniaklösung anzuwenden. Die erhaltene rothe Lösung wird mit 4 Theilen Wasser verdünnt. Da die Lösung des Salzes stark alkalisch ist, so muss man sich überzeugen, ob die arsenhaltige Lösung nach der Fällung noch saure Reaction zeigt und event. verdünnte Salzsäure hinzufügen.

Wenn zur vollständigen Analyse Kupfer, Arsen u. s. w. bestimmt werden, so kann die von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auch zur Bestimmung der Phosphorsäure dienen, während man sonst das weiter unten angegebene kürzere Verfahren einschlägt. Man verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, was sich durch Einleiten von Kohlensäuregas sehr beschleunigen lässt, versetzt mit einer zur Bindung der Phosphorsäure genügenden Menge Eisenchlorid, neutralisirt mit Natriumcarbonat und fügt Baryumcarbonat hinzu. Die Fällung selbst nimmt man in einem verschliessbaren Gefässe vor und lässt so lange stehen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag von Eisenphosphat, Eisenhydroxyd, Baryumcarbonat etc. ab, löst in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und fällt, nachdem man das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure entfernt hat, im Filtrate die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (siehe S. 37 und weiter unten).

Bestimmung des Schwefels.

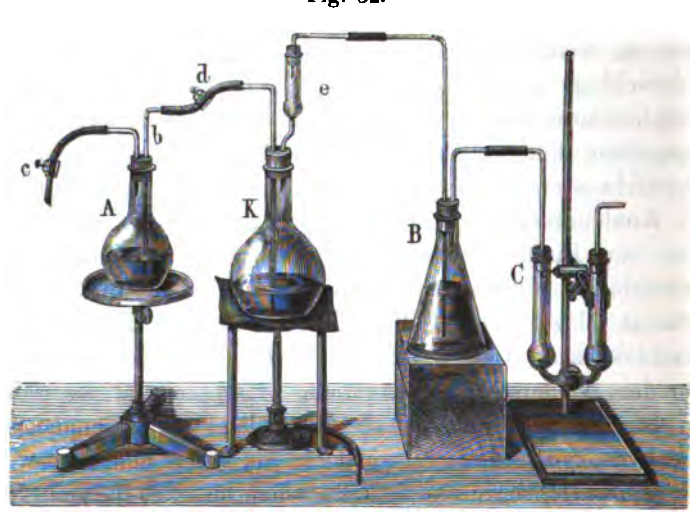
Dieselbe wird genau nach dem S. 151 beschriebenen Verfahren ausgeführt. Bei Anwendung von Brom scheiden sich infolge Einwirkung der auftretenden Kohlenwasserstoffe auf das Brom in der Absorptionsröhre rothgelbe, ölartige Tropfen

von Brompropylen [1]) etc. aus, welche beim nachherigen Eindampfen der Flüssigkeit wieder verschwinden.

Fresenius leitet zur Bestimmung des Schwefels das auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sich entwickelnde Gemenge von Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffen in eine alkalische Bleilösung und bedient sich hierzu des Fig. 32 abgebildeten Apparates.

In die Kochflasche *K* bringt man die abgewogene Menge von Eisen, welche man mit etwas Wasser übergiesst, in *A* die zur Lösung des Eisens dienende Chlorwasserstoffsäure und in

Fig. 32.



B und *C* eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge. Man zieht nun die Röhre *b*, sofern sie in die Chlorwasserstoffsäure eintauchte, aus der Flüssigkeit heraus, öffnet den Quetschhahn bei *c* und füllt den ganzen Apparat mit gereinigtem Wasserstoffgas (siehe S. 29). Ist dies geschehen, so drückt man die Röhre *b* in die Flüssigkeit ein und öffnet wieder den Quetschhahn bei c, wodurch ein Quantum der in *A* befind-

[1]) Cloëz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft. 7. 823.

lichen Säure nach *K* hinüberfliesst, schliesst nun den Quetschhahn bei *d* und befördert die Auflösung des Eisens durch Erwärmen. Ist keine genügende Menge von Säure vorhanden, so öffnet man wieder den Quetschhahn bei *c* und *d* und verfährt wie vorhin. Nach beendigter Lösung zieht man die Röhre *b* aus der Flüssigkeit heraus, leitet einen Strom von Wasserstoffgas durch den Apparat und erhitzt die in *K* befindliche Eisenlösung zum Kochen.

Man filtrirt nun das in *B* und *C* befindliche Schwefelblei ab und schmilzt den trockenen Niederschlag mit etwas Soda und Salpeter. Die wässerige Lösung der Schmelze enthält die Schwefelsäure. Um die kleinen Mengen des in Lösung übergegangenen Bleis zu entfernen, leitet man Kohlensäure ein, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und verdampft zur Trockne. In der wässerigen, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung des Rückstandes fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Da es bei schwer auflösbarem Eisen möglich ist, dass die in *B* befindliche Flüssigkeit durch die überdestillirende Säure sauer und hierdurch das Schwefelblei theilweise gelöst wird, so empfiehlt es sich, die Kochflasche mit dem von mir zur Bestimmung der Kohlensäure angewandten Kühler zu versehen. (Siehe S. 45).

Es ist durch zahlreiche Versuche ermittelt worden, dass die Schwefelwasserstoffmethode nicht für alle Eisensorten anwendbar ist, da bei einzelnen Reste von Schwefel im ungelösten Rückstand bleiben. Zur Bestimmung desselben filtrirt man ab, wäscht den Rückstand aus, spült denselben mit Salzsäure in eine Porzellanschale, fügt nach und nach Kaliumchlorat unter Erwärmen hinzu, verdampft zur Trockne, löst in Salzsäure und fällt die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum.

Gintl schlägt zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen folgende Methode vor. Man übergiesst das gepulverte Eisen mit der 20fachen Menge einer ziemlich concentrirten, möglichst neutralen Lösung von Eisenchlorid und digerirt 8—10 Stunden lang bei einer Temperatur von 25—30° C. Es geht hierdurch fast alles Eisen als Chlorür in Auflösung, während

der Rückstand neben etwas unzersetztem Eisen, sowie Graphit und Phosphoreisen, sämmtlichen Schwefel enthält. Der Rückstand wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit einem Gemisch von drei Theilen Salpeter und einem Theil Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen. Zur Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure wird der wässerige Auszug der Schmelze nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wie vorhin behandelt.

Nach v. Reis ist zur Schwefelbestimmung auch die ursprünglich von Eschka zur Bestimmung des Schwefels in Coks angegebene Methode geeignet. Man mengt in einer Platinschale circa 5 g Eisen mit einer gleichen Menge einer Mischung von 2 Thln. Magnesia und 1 Thl. Natriumcarbonat, glüht etwa 10 Minuten in einer Muffel, zerdrückt alsdann den gebildeten lockeren Kuchen mit einem Achatpistill, glüht wiederum noch etwa 20 Minuten und rührt während dieser Zeit wiederholt mit dem Platinspatel um. Die erkaltete Masse wird mit circa 100 ccm Wasser etwa eine 1/4 Stunde gekocht, das Unlösliche filtrirt und ausgewaschen. Zu dem Filtrat setzt man circa 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum.

Bestimmung des Phosphors.

Man digerirt 5—10 g Roheisen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 in einer Platinschale und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man im Sandbade, bis keine braunen Dämpfe mehr auftreten, versetzt nach dem Erkalten mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, digerirt bis zur vollständigen Lösung des Eisenoxydsalzes, filtrirt die Kieselsäure ab und entfernt den grössten Theil der Chlorwasserstoffsäure durch Verdampfen. Die mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, löst den entstandenen Niederschlag durch Hinzufügen von Salpetersäure und Erwärmen und fällt mit Ammoniummolybdat (S. 37).

Das lästige Erhitzen des Rückstandes im Sandbade lässt sich durch Oxydation der salpetersauren Lösung des Eisens mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat umgehen. Im

ersteren Falle fügt man zu der Lösung verdünnte Schwefelsäure (auf 1 ccm Salpetersäure etwa 1 ccm Schwefelsäure, 1:1), setzt Chromsäurelösung hinzu und kocht etwa 10 Minuten lang. Wendet man Kaliumpermanganat an, so fügt man dasselbe nach und nach zu der Lösung unter Erwärmen hinzu und löst schliesslich den entstandenen Manganniederschlag in möglichst wenig Salzsäure. Bei Anwendung von Chromsäure enthält der Niederschlag von Magnesiumpyrophosphat leicht etwas Chromoxyd. Um dies zu vermeiden, fügt man zu der mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit vor der Fällung mit Chlormagnesiumlösung einige Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd hinzu.

v. Reis fand, dass bei der Bestimmung des Phosphors im Roheisen der Niederschlag von Magnesiumpyrophosphat stets etwas Eisen enthält. Um dies zu verhüten, gibt man, nach dem Auswaschen des Molybdän-Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure (50 ccm Salpetersäure, spec. Gewicht 1,4, mit 950 ccm Wasser versetzt), mit Hülfe einer Pipette 15 ccm Citratlösung (Lösung von 10 g Citronensäure in 100 ccm Ammoniak) auf das Filter und wäscht schliesslich das Filter mit 2 ½ procentigem Ammoniak vollständig aus. Die ammoniakalische Lösung wird wie gewöhnlich mit Chlormagnesium gefällt.

Bestimmung des Kohlenstoffs [1]).

Ist das Eisen fein pulverisirt, so kann der Kohlenstoff durch Verbrennen des Eisens im Sauerstoffstrome direct in Kohlensäure übergeführt werden. Man mengt 4—5 g Eisen oder mehr in einem geräumigen Porzellan- oder Platinschiffchen mit grobkörnigem Kupferoxyd, schiebt dasselbe in ein Por-

---

[1]) Es ist nicht ausser Acht zu lassen, dass Eisenfeilspähne etc. auf der Oberfläche mit Fett verunreinigt sind. Durch Uebergiessen mit Aether oder Benzol und nachheriges Abwaschen mit Alkohol lässt sich der Ueberzug zum grössten Theile beseitigen. Die in gedachter Art gereinigten Spähne etc. müssen indess längere Zeit auf 110—120° C. erhitzt werden. Vollständig frei von Fett oder anderen anhaftenden kohlenstoffhaltigen Substanzen erhält man das Eisen nur dann, wenn dasselbe in reinem Stickstoffgas ausgeglüht wird.

zellanrohr und legt das Rohr in den zur Analyse organischer Verbindungen dienenden Verbrennungsofen (siehe organische Analyse) und zwar so, dass die äusseren Enden des Rohres frei herausragen. Zur Zersetzung der bei der Verbrennung des Eisens entstehenden kleinen Menge von Schwefeldioxyd verbindet man das Porzellanrohr zunächst mit einem kleinen, eine geringe Menge gesättigter Chromsäurelösung enthaltenden U-förmigen Röhrchen und dieses mit den zum Trocknen des Gases und zur Absorption der Kohlensäure dienenden Röhren. Zum Trocknen benutzt man ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr [1]) und zur Aufnahme der Kohlensäure zwei U-Röhren, welche zu $^5/_6$ mit Natronkalk und $^1/_6$ mit Chlorcalcium gefüllt sind [2]).

Sind die einzelnen Theile des Apparates mit einander verbunden, so wird das Porzellanrohr schwach angewärmt, indem man gleichzeitig einen langsamen Strom von Sauerstoffgas durchstreichen lässt. Ist die Röhre einmal warm, so kann die Hitze rasch bis zum lebhaften Rothglühen verstärkt werden. Sobald das Eisen ins Glühen geräth, wird aller Sauerstoff zur Oxydation desselben zu Oxyd verbraucht; während dieser Zeit sind in dem Chromsäure enthaltenden Röhrchen fast gar keine Gasblasen wahrnehmbar. Ist die Oxydation vollendet, so beginnt die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, es durchstreicht dann ein regelmässiger Gasstrom die Flüssigkeit und die Verbrennung ist nach weiterem, $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde langen Glühen beendet.

Die Gewichtszunahme der Natronkalk-Röhren gibt die Menge der gebildeten Kohlensäure an, woraus sich der Gehalt an Kohlenstoff leicht berechnen lässt.

Wie schon oben erwähnt, muss bei Anwendung vorstehender Methode das Eisen vorher fein zerkleinert werden, was bei gewissen Eisensorten mit nicht geringen Schwierigkeiten

---

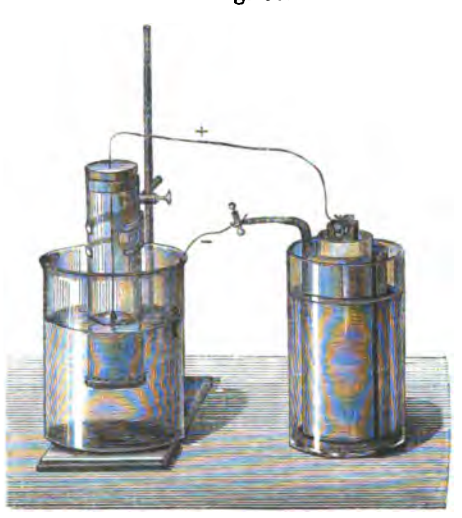
[1]) Das Chlorcalcium muss näher geprüft werden (siehe S. 43).

[2]) Wenn es sich um Absorption von mit Sauerstoff oder Luft gemengter Kohlensäure handelt, so ist der Natronkalk bei Weitem der Kalilauge vorzuziehen, indem es leicht eintreten kann, dass bei vorwiegendem Sauerstoff ein Theil der Kohlensäure durch Kalilauge nicht absorbirt wird.

verknüpft ist. Ist letzteres der Fall, so bringt man das Eisen auf geeignete Weise in Lösung und bestimmt den Kohlenstoff im Rückstand. Von den hierzu in Vorschlag gebrachten Methoden will ich die folgenden erwähnen.

Erstes Verfahren. Weyl fand, dass, wenn man Eisen auf electrolytischem Wege in Chlorwasserstoffsäure löst und das Eisen als positive Electrode dient, die dem Eisen aequivalente Menge Wasserstoffgas an dem negativen Pole abgeschieden wird. Vorausgesetzt, dass zu dieser Zersetzung

Fig. 33.



nur ein schwacher Strom benutzt wird, geht das Eisen als Chlorür in Lösung, während im anderen Falle sich auch Eisenchlorid bildet und an der negativen Elektrode Kohlenstoff ausgeschieden wird.

Diese Methode besitzt vor allen anderen den Vorzug, dass man zur Auflösung von Eisen ganze Stücke verwenden kann.

Zur Zersetzung bedient man sich eines Bunsen'schen Elementes, befestigt das abgewogene Stück Eisen (etwa 10 g) mit Hülfe eines Platindrahtes oder einer Pincette an dem Draht des positiven Poles und taucht dasselbe in einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angefüllten Glascylinder (Fig. 33),

welcher unten mit einer thierischen Blase oder Pergamentpapier verschlossen und in ein mit Chlorwasserstoffsäure gefülltes Becherglas eingesenkt ist. Hierbei ist zu beachten, dass die den Glascylinder umgebende Flüssigkeit gleiche Höhe mit der des Cylinders hat und ferner, dass die Platinspitze oder der Platindraht nicht in die Säure eintaucht, indem sonst durch die zwischen Platinspitze und Eisen ausgeschiedene Kohle der Strom unterbrochen wird. Als negative Elektrode dient ein Stück Platinblech, welches auf gleiche Art wie das Eisen an dem Draht des negativen Poles befestigt und gleichzeitig mit dem Eisen in die Chlorwasserstoffsäure eingetaucht wird. Die Auflösung beginnt nun sofort, und man kann durch Annähern oder Entfernen der beiden Elektroden die Stromstärke derart reguliren, dass das Eisen nur als Chlorür in Lösung geht. Die Bildung von Eisenchlorid erkennt man leicht an den von dem Eisen herabsinkenden gelbgefärbten Fäden, und der Strom muss dann, um Verlust an Kohlenstoff vorzubeugen, vermindert werden. Nach Verlauf von einigen Stunden ist eine genügende Menge Eisen in Lösung gegangen; man reinigt dann das Eisenstück von der anhängenden Kohle und wägt es nach dem Trocknen zurück. Die Kohle wird auf einem mit ausgeglühtem Asbest lose verstopften Trichter gesammelt, nach dem Auswaschen und Trocknen mit Kupferoxyd gemengt und wie oben angegeben im Sauerstoffstrome verbrannt.

Zweite Methode. Digerirt man gröblich zerkleinertes Eisen mit einer Auflösung von Kupferchlorid-Chlorammonium [1]), so geht alles Eisen als Chlorür in Auflösung und der Kohlenstoff bleibt zurück. Auf je 1 g Eisen genügen 20—25 ccm Kupferlösung. Die Trennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs und metallischen Kupfers von der Lösung geschieht entweder durch Filtration (unter Anwendung der Saugpumpe) auf einem lose mit Asbest oder Glaswolle verstopften Trichter,

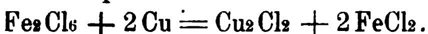
---

[1]) Zur Darstellung dieser Flüssigkeit löst man 340 g Kupferchlorid und 214 g Chlorammonium in 1850 ccm Wasser. (Creath, Engin. and Min. Journ. **28.** 168.)

oder mit Hülfe der Fig. 34 abgebildeten Filtrirröhre, oder auch mit Hülfe einer unten ausgezogenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase (40—45 cm lang), in welchem die Verbrennung der Kohle ausgeführt werden kann. Zur Lösung des gebildeten und ausgeschiedenen Kupferchlorürs säuert man die Flüssigkeit vor der Filtration mit Chlorwasserstoffsäure an, filtrirt und wäscht den Rückstand zuerst mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol bis zur Entfernung der letzten Spuren von Chlor vollständig aus.

Fig. 34.

Es empfiehlt sich, das Kupfer nach erfolgter Umsetzung zu entfernen. Zu diesem Zweck fügt man 15—30 ccm Eisenchloridlösung (800 g Fe_2Cl_6 im Liter) hinzu und säuert mit Salzsäure an, um das sich bildende Kupferchlorür zu lösen:



$$Fe_2Cl_6 + 2\,Cu = Cu_2Cl_2 + 2\,FeCl_2.$$

Brandt empfiehlt die Auflösung des Eisens in bromhaltiger Salzsäure. Man sättigt Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 mit Brom und wendet 30—40 ccm dieser Lösung für jedes Gramm zu lösendes Eisen an. Zur vollständigen Ausscheidung des Kohlenstoffs und Entfernung des Ueberschusses an Brom versetzt man mit einer genügenden Menge von oxalsaurem Ammonium, verdampft im Wasserbade, löst in Wasser und filtrirt durch ein Asbestfilter. Da die Kohle aber Brom zurückhält und letzteres in die zur Absorption des Kohlendioxyds dienende Kalilauge übergeht, so muss man hinter dem von mir angegebenen Apparat eine mit Silberkörnern beschickte, chwer schmelzbare Röhre anbringen, welche zum Rothglühen rhitzt wird. Das Brom bleibt in Form von Bromsilber zurück.

Bestimmung des Graphits.

Bekanntlich enthalten gewisse Eisensorten den Kohlenstoff eils chemisch gebunden, theils als Graphit. Letzterer bleibt im Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefel- oder Chlorısserstoffsäure vollständig zurück, während der gebundene



Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Um nun die Menge von Graphit zu bestimmen, löst man eine abgewogene Menge (3—5 g) in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Rückstand durch ein Asbestfilter und wäscht denselben zuerst mit heissem Wasser, dann successive mit verdünnter Kalilauge, Alkohol und Aether aus. Der Graphit wird wie oben angegeben im Sauerstoffstrome verbrannt. Die Menge des gebundenen Kohlenstoffs ergibt sich aus der Differenz, wenn man den Graphit von dem in einer besonderen Menge bestimmten Gesammtkohlenstoff in Abzug bringt.

Fresenius hat zur Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffs neben Graphit eine directe Methode angegeben, welche darin besteht, dass die beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure auftretenden Kohlenwasserstoffe in Kohlensäure übergeführt werden. Diese Bestimmung setzt indess voraus, dass sich beim Behandeln des Eisens mit Schwefelsäure aller chemisch gebundene Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff verflüchtigt und keine Kohlenstoffverbindungen beim Graphit zurückbleiben. Vor der Anwendung der Methode muss man sich daher überzeugen, ob der beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibende Rückstand, nachdem derselbe mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, in Kalilauge, Alkohol oder Aether lösliche Kohlenstoffverbindungen enthält, was man bei Anwendung der Kalilauge an deren bräunlicher Farbe und bei Anwendung von Alkohol oder Aether an einem beim Verdunsten derselben bleibenden Rückstand von organischen Substanzen erkennt.

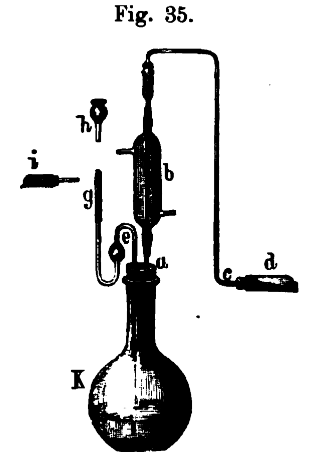
Der von Fresenius angegebene (etwas modificirte) Apparat (Fig. 35) besteht aus folgenden Theilen:

K ist ein kleines Kochfläschchen von ungefähr 150 ccm Inhalt, in dessen zweimal durchbohrten Stopfen die Röhren *ac* und *eg* eingelassen sind; *ac* ist mit dem aufwärts gerichteten Kühler *b* umgeben[1]). Die Trichterröhre *eh* ist bei *g* abgeschnitten und kann entweder mit dem Trichter *h* oder mit dem Natronkalk enthaltenden Rohre *i* verbunden werden. Bei

[1]) Der Fig. 36 abgebildete Kühler ist zweckentsprechender.

c ist die Verbrennungsröhre *d* angebracht. Dieselbe hat eine Länge von ungefähr 30 cm und ist in dem *c* zugekehrten Ende zur Hälfte mit ausgeglühtem Asbest, und zwar ohne dass leere Zwischenräume wahrnehmbar sind, gefüllt. Hinter dem Asbest folgt eine Schicht von ausgeglühtem grobkörnigem Kupferoxyd und schliesslich ein Asbestpfropfen. Zur Aufnahme von Wasser und Kohlensäure ist das andere, *c* abgewandte Ende zuerst mit einer Chlorcalciumröhre, dann mit einem gewogenen, Natronkalk enthaltenden Rohre verbunden. Das letztere Rohr dient lediglich dazu, das gewogene Natronkalkrohr vor von aussen eindringender Kohlensäure und Wasserdampf zu schützen.

Fig. 35.



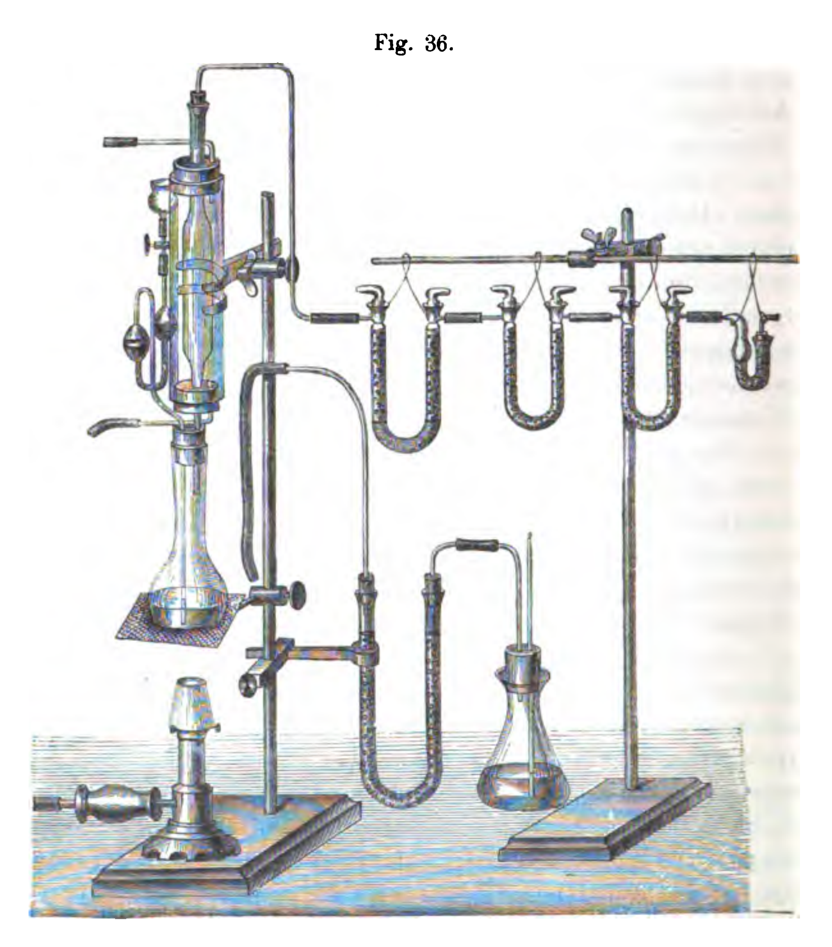
Man erhitzt nun den mit Kupferoxyd gefüllten Theil der Verbrennungsröhre *d* zum Glühen, bringt die gewogene Eisenprobe (1—1,5) in das Kölbchen *K*, verbindet *h* mit *g*, giesst eine hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 5 Thl. Wasser) in *K* und ersetzt den Trichter durch das Rohr *i*.

Dann verbindet man das äusserste mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllte Glasrohr mit einem Aspirator und saugt einen constanten Luftstrom durch den Apparat, indem man gleichzeitig die Auflösung des Eisens durch schwaches Erwärmen des Kölbchens *K* befördert. Die sich entwickelnden Kohlenwasserstoffe werden in Berührung mit dem glühenden Kupferoxyd vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Ist die Auflösung beendet, so wird der vordere, mit Asbest gefüllte Theil der Röhre ebenfalls zum Glühen gebracht, um die condensirten geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen zu verflüchtigen resp. zu verbrennen. Man lässt dann den Apparat erkalten und berechnet aus der Gewichtszunahme der gewogenen Natronkalkröhre den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff.

Oxydation des Kohlenstoffs durch Chromsäure.

Anstatt den beim Auflösen des Eisens zurückbleibenden Kohlenstoff im Sauerstoffstrom zu verbrennen, kann man nach

Fig. 36.



Ullgren auch den Kohlenstoff durch Erwärmen mit Chromsäure leicht in Kohlensäure überführen, welches Verfahren in Ermangelung eines Verbrennungsofens angewendet werden kann.

Man benutzt den von mir zur Bestimmung der Kohlensäure vorgeschlagenen Apparat, bringt den Kohlenstoff in

einen etwa 200 ccm fassenden, eng- und starkhalsigen Kolben und setzt zuerst krystallisirte Chromsäure (auf je 1 g Eisen circa 3 g) und dann Schwefelsäure (2 Thle. concentrirte Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser) hinzu. Man verbindet dann sofort den Kolben mit den übrigen Theilen des Apparates und erwärmt gelinde.

Da Schwefelsäure immerhin eine kleine Menge Kohlendioxyd absorbirt, so ist es zweckmässiger, Phosphorsäureanhydrid zum Trocknen des Gases zu benutzen.

Schon bei Beginn des Versuches muss ein langsamer, ganz regelmässiger Luftstrom durch den Apparat hindurchziehen, weil sonst leicht eine Verstopfung der Trichterröhre eintritt. Man steigert nun ganz allmälig die Hitze und kocht schliesslich den Inhalt des Kolbens zur Austreibung der von der Flüssigkeit absorbirten Kohlensäure etwa eine Viertelstunde lang. Sind die Natronkalkröhren vollständig erkaltet, so unterbricht man und bestimmt die Gewichtszunahme derselben.

v. Jüptner-Johnsdorff umgeht die vorherige Abscheidung des Kohlenstoffs und oxydirt die fein gepulverten Spähne direct mit Chromsäure und Schwefelsäure. Zur Ausführung der Methode bedient sich derselbe ebenfalls des obigen Apparates. Um vollständige Zersetzung zu erzielen, dürfen nicht zu grosse Mengen von Eisen verwendet werden. v. Jüptner empfiehlt 1—3,5 g Eisen mit der 4—5fachen Menge von Chromsäure und 200—300 ccm Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,4—1,6 zu erhitzen. Im Uebrigen verfährt man wie oben angegeben.

Diese directe Methode ist im hiesigen Laboratorium mit Erfolg angewendet worden. Bei der Ausführung ist zu beachten, dass die Flüssigkeit, so lange die Ausführung dauert, nicht zum Sieden erhitzt wird. Graphithaltiges Roheisen bedarf zur vollständigen Lösung unter Umständen 5—6 Stunden.

Bezüglich dieser Methode ist zu bemerken, dass die Resultate in der Regel etwas zu niedrig ausfallen, da neben Kohlendioxyd eine kleine Menge von Kohlenwasserstoffen auftritt.

Zu exacten Bestimmungen muss man die aus dem Apparate austretenden Gase über eine Schicht von glühendem Kupferoxyd leiten und das gebildete Kohlendioxyd in tarirten, mit Natronkalk gefüllten Röhren auffangen.

Colorimetrische Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs.

Eggertz hat zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs im Gusseisen oder Stahl eine Methode angegeben, welche darauf beruht, dass die Auflösung von Eisen in Salpetersäure um so dunkler braun gefärbt ist, je mehr gebundenen Kohlenstoff das Eisen enthält. Zur Vergleichung dient die Auflösung eines Eisens von bekanntem Kohlenstoffgehalt, deren Concentration man so einrichtet, dass jeder Cubikcentimeter derselben soviel Kohlenstoff enthält, als 0,1 % Kohlenstoff im Eisen entspricht. Da diese Lösungen leicht ihre Farbe ändern, so ersetzt Eggertz dieselbe durch eine Auflösung von Caramel in verdünntem Alkohol oder durch einen Auszug von gebranntem Caffee in Wasser und Alkohol von derselben Farbe (siehe weiter unten). Man löst nun in einer Probirröhre 0,1 g Eisen in 1,5—5 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 und erhitzt nach beendigter Lösung im Wasserbade auf etwa 80° C. Die erkaltete klare Flüssigkeit giesst man in eine graduirte Röhre und behandelt den ungelöst zurückgebliebenen Rückstand nochmals mit Salpetersäure, bis keine Gasentwickelung mehr auftritt. Die vereinigten Lösungen werden dann mit Wasser so weit verdünnt, bis dieselben gleiche Farbe mit der zur Vergleichung dienenden Flüssigkeit haben.

Britton hat die Eggertz'sche Methode folgendermaassen modificirt. Man erwärmt eine abgewogene Menge (bei einem Kohlenstoffgehalt bis 0,3 % = 1 g, bei höherem Gehalt 0,5 g) des zerkleinerten Eisens in einem Probircylinder mit 10 ccm chlorfreier Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, giesst die klare Lösung nach 10—15 Minuten ab und digerirt den Rückstand nochmals mit 5 ccm Salpetersäure von derselben Stärke, bis das Eisen vollständig zersetzt ist. Die vereinigten Lösungen,

welche nöthigenfalls durch ein trockenes Filter zu filtriren sind, bringt man in ein 12 cm langes und 1,5 cm weites Reagensrohr. Zur Vergleichung des Farbentones stellt man sich in 15 Probirröhrchen von gleichen Dimensionen wie das vorige verschiedene Auszüge von gebranntem Caffee, Wasser und Alkohol her, und zwar entspricht der Farbenton der ersten Röhre einer Auflösung von 1 g Eisen in 15 ccm Salpetersäure mit 0,02% gebundenem Kohlenstoff, der der zweiten Röhre einer Lösung von 0,04%, der der dritten Röhre einer Lösung von 0,06%, etc., so dass der Farbenton der fünfzehnten Röhre einem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff von 0,3% entspricht. Diese Röhren, welche hermetisch verschlossen werden, sind in einem Stativ befestigt und zwar so, dass man zwischen je zwei Röhren die mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllte Probirröhre hineinstellen kann.

Nach den Versuchen von Britton kann man nach dieser Methode den Kohlenstoffgehalt eines Eisens bis auf 0,01% genau abschätzen.

Bestimmung des Stickstoffs.

1) Bestimmung des Stickstoffs, welcher beim Auflösen des Eisens in Chlorwasserstoffsäure in Ammoniak übergeht. Zu dieser Bestimmung löst man das Eisen in einer tubulirten Retorte in Chlorwasserstoffsäure und leitet die entweichenden Gase durch eine mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure theilweise gefüllte U-förmige Röhre. Letzteres hat den Zweck, diejenige Menge von Ammoniak, welche mit den sich entwickelnden Gasen (Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff) entweicht, in Chlorammonium überzuführen. Nach beendigter Auflösung giesst man den Inhalt der U-Röhre in die Retorte zurück und destillirt auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge oder Calciumhydroxyd. (S. 90.)

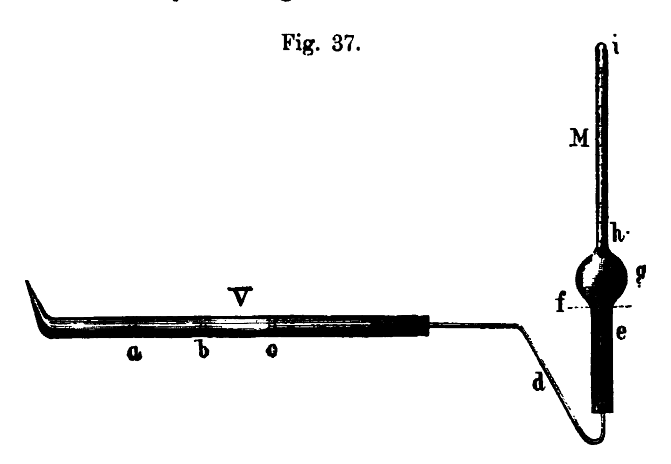
Oder man zersetzt das Eisen (2 g) mit einer Lösung von 10 g Kupfersulfat und 6 g Kochsalz und destillirt nach erfolgter Lösung mit Natronlauge. (Ullgren.)

t
b.
gen,

2) *Bestimmung des Stickstoffs, welcher nach dem Auflösen des Eisens im ungelösten Rückstande bleibt.*

Nach Ullgren verfährt man hierzu folgendermaassen. Man füllt eine Verbrennungsröhre (*V*) von 30 cm Länge (Fig. 37) bis *a* mit ungefähr 12 g Magnesit oder Natriumhydrocarbonat, schliesst bei *a* mit einem Asbestpfropfe und bringt von *a* bis *b* den in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen, bei 130° C. getrockneten Rückstand des Eisens mit ungefähr 4 g Quecksilberoxydsulfat gemischt. Man schliesst wieder bei

Fig. 37.



b mit einem Asbestpfropfe und füllt die Röhre von *b* bis *c* mit grobem Bimssteinpulver, welches man vorher mit Quecksilberoxydsulfat und Wasser gemengt und nachher getrocknet hat. Endlich wird der vordere Theil der Röhre, nachdem man bei *c* wieder einen Asbestpfropf eingeschoben hat, mit groben Bimssteinstückchen gefüllt, welche zur Zersetzung des auftretenden Schwefeldioxyds mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure oder Kaliumbichromat getränkt worden sind. Die Verbrennungsröhre wird mit dem mit Quecksilber gefüllten Messrohre *M*, welches in eine mit Quecksilber gefüllte Wanne umgestülpt ist, vermittelst der Röhre *d* verbunden. *M* hat einen Gesammtinhalt von ungefähr 90 ccm; die in $^1/_{10}$ ccm getheilte Röhre *ih* fasst 20 ccm, die Kugel *g* ungefähr 40 und das untere

Ende *e* circa 30 ccm. Man bringt jetzt in die Röhre *M* vermittelst einer umgebogenen Pipette 35—40 ccm Kalilauge (1 Thl. Kaliumhydroxyd und 2 Thle. Wasser) und dann 15 ccm concentrirte Gerbsäurelösung, so dass das Quecksilber etwa bei *f* steht. Dann erhitzt man zur Austreibung der im Apparate befindlichen Luft das den Magnesit enthaltende Ende der Verbrennungsröhre, lässt das Gas in die Röhre *M* eintreten, erwärmt zuerst den Theil *ab* schwach und bringt unterdess den Theil *bc* zum starken Glühen. Sobald letzteres erreicht ist, wird auch der Theil *ab* rasch zum starken Glühen erhitzt und dieses so lange fortgesetzt, bis die in *M* befindliche Flüssigkeitssäule nicht mehr sinkt. Schliesslich treibt man durch weiteres Erhitzen des Magnesits die letzten Reste des in der Röhre befindlichen Stickstoffs in die graduirte Röhre hinüber. Man entfernt nun die Gasleitungsröhre *d* und transportirt *M* vermittelst eines kleinen, mit Quecksilber gefüllten Porzellanschälchens in einen hohen und weiten, mit Wasser gefüllten Cylinder, wobei Quecksilber, Kalilauge und Gerbsäure ausfliessen und durch Wasser ersetzt werden, schliesst dann das Rohr mit dem Daumen oder einem Kautschukpfropfe und spült durch Neigen desselben die noch am zugeschmolzenen Ende des Rohres befindliche Kalilauge ab. Nach 15—20 Minuten langem Stehen ermittelt man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers und notirt den Barometerstand, zieht dann die Röhre mit einer Klemme so weit empor, dass die in *M* befindliche Flüssigkeit mit der des Cylinders gleiches Niveau besitzt und liest das Volumen des Stickstoffs ab.

Bezeichnet V das abgelesene Volumen Stickstoff, V′ das Volumen desselben bei 0° C. und 760 mm Barometerstand, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers nach Celsius und f die von der beobachteten Temperatur abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern, so ist:

$$V' = \frac{V(B-f)\,273}{760\,(273+t)}.$$

Brunnen-, Quell- und Flusswasser [1]).

Je nachdem diese Wasser zu häuslichen oder gewerblichen Zwecken benutzt werden, erstreckt sich die Analyse nur auf die Bestimmung einzelner Bestandtheile. Bei der Beurtheilung eines Wassers als Trinkwasser kommt gewöhnlich die Bestimmung von Eisen, Kalk, Magnesia, Alkalien, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, salpetriger Säure (Kohlensäure), Ammoniak, organischen Substanzen und der Summe der festen Bestandtheile in Betracht [2]), während bei der Beurtheilung eines Wassers zu gewerblichen Zwecken nur die Bestimmung von alkalischen Erden (der Gesammt- und bleibenden Härte), Eisenoxydul, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und der Gesammtmenge der Substanzen von Interesse ist [3]).

Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile, des Eisenoxyduls, Kalks, der Magnesia und Alkalien.

500—1000 ccm Wasser (bei Quell- oder Flusswasser noch mehr) werden in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade abgedampft und der Rückstand in einem Luft- oder

---

[1]) Ueber die mikroskopische bacteriologische Untersuchung des Wassers siehe das Buch von Tiemann-Gärtner (Verlag von F. Vieweg, Braunschweig 1889).

[2]) Von einem guten Trinkwasser setzt man voraus, dass in 100000 Theilen

a) nicht mehr als 50 Thle. fester Rückstand,
b) „ „ „ 18—20 Thle. CaO und MgO (in Summa),
c) „ „ „ 8—10 Thle. SO_3,
d) „ „ „ 3—5 Thle. $NaCl$ bezw. 2—3 Thle. Chlor,
e) „ „ „ 0,5—1,5 Thle. N_2O_5

enthalten sind.

Die Menge der organischen Substanzen dürfen höchstens 1 Thl. $KMnO_4$ (siehe weiter unten) entsprechen. Ammoniak und salpetrige Säure dürfen in kaum nachweisbaren Mengen vorhanden sein.

[3]) Die Bestimmung sämmtlicher vorhandenen Bestandtheile siehe: Analyse der Mineralwässer.

Oelbade bei 120—125° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen und in der bedeckten Schale auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst. Man erwärmt zuerst so lange, bis in der Flüssigkeit keine Kohlensäurebläschen mehr aufsteigen, nimmt dann das Uhrglas weg und verdampft wieder zur Trockne. Beim nunmehrigen Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bleibt etwa vorhandene Kieselsäure ungelöst zurück, welche abfiltrirt und ausgewaschen wird.

Zur Fällung des Eisens versetzt man das heisse Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, filtrirt den Niederschlag ab, löst denselben nach dem unvollständigen Auswaschen wieder auf und wiederholt die Fällung. Diese doppelte Ausfällung ist unbedingt erforderlich, da besonders bei kalkreichen Wässern sich stets Calciumcarbonat mit dem Eisenhydroxyd niederschlägt.

Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält neben Eisen noch einen Rest von Kieselsäure, alles Aluminium und die Phosphorsäure. Die quantitative Bestimmung der letzteren ist für den vorliegenden Fall nicht erforderlich, wohingegen die Bestimmung des Eisens unter Umständen (wenn das Wasser zu gewissen Fabrikationszwecken benutzt wird) von Wichtigkeit sein kann. Man löst daher den Niederschlag in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure und bestimmt das Eisen nach vorheriger Reduction zu Oxydul mit Chamäleon. Es ist nothwendig, dass man zur Bestimmung solch' geringer Eisenmengen eine sehr verdünnte Auflösung von Kaliumpermanganat, etwa eine solche, von welcher 1 ccm 0,001 g Eisen entspricht, anwendet. Bei stark eisenhaltigen Brunnenwassern kann man versuchen, zur Controlle den Eisengehalt direct in dem frisch geschöpften und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wasser mit Chamäleon zu titriren. In diesem Falle muss dann noch besonders festgestellt werden, wie viel Chamäleon nothwendig ist, um ein dem angewandten Wasser gleiches Volumen destillirtes Wasser zu röthen, und diese Menge in Abzug gebracht werden.

Die vom Eisenhydroxyd-Niederschlage abfiltrirte Flüssig-

keit versetzt man mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss, filtrirt das Calciumoxalat ab und bestimmt das Calcium nach S. 19.

Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien verfährt man nach S. 87.

Zur Bestimmung der Alkalien verdampft man die von dem Magnesium-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird zur Verjagung der Schwefelsäure und der Ammoniumsalze schwach geglüht, zuletzt (um die Alkalihydrosulfate in Sulfate umzuwandeln) auf Zusatz von festem Ammoniumcarbonat (S. 88). Die erhaltenen Sulfate werden gewogen. Will man die Menge von Kalium neben Natrium bestimmen, so verfährt man nach S. 88.

Bei der Beurtheilung eines Wassers zu gewerblichen Zwecken nimmt man häufig von einer quantitativen Bestimmung von Calcium und Magnesium Abstand und ermittelt nur, wie viel Seifenlösung von bestimmter Concentration ein abgemessenes Quantum Wasser zur Zersetzung gebraucht, oder, wie man sich auszudrücken pflegt, welche Härte das Wasser besitzt.

Versetzt man ein Wasser, welches Calcium- und Magnesiumsalze gelöst enthält, mit einer Seifenlösung, so werden dieselben als unlösliche fettsaure Salze ausgeschieden. Sobald die Umsetzung vollendet ist, entsteht bei einem geringen Ueberschuss an Seife durch Schütteln der Flüssigkeit ein bleibender Schaum. Letzterer bezeichnet die Endreaction.

Die Einheiten von Kalk (CaO), welche in 100000 Thln. Wasser enthalten sind, nennt man Härtegrade. Ein Wasser, welches 15 Härtegrade zeigt, enthält demnach in 100000 Thln. 15 Thle. Calciumoxyd an Schwefelsäure, Kohlensäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden [1]).

Bekanntlich wird durch Kochen eines Wassers der grösste Theil der Erdcarbonate (durch Zersetzung der Hydrocarbonate) gefällt, während die Sulfate und Chloride in Lösung bleiben. Man spricht demnach von einer Gesammthärte, welche die

---

[1]) Das Magnesiumoxyd wird auf die äquivalente Menge Calciumoxyd umgerechnet.

ganze Menge der vorhandenen Erden bezeichnet und von einer bleibenden (permanenten) Härte, welche die nach dem Kochen des Wassers noch in Lösung befindlichen Erden anzeigt. Der Unterschied zwischen beiden ist die temporäre Härte, welche annähernd den Gehalt des Wassers an kohlensauren Erden (Hydrocarbonaten) angibt.

Bestimmung der Gesammthärte.

Methode von Clark. Als Normalflüssigkeit bedient man sich einer Seifenlösung, von welcher 45 ccm = 12 mg Kalk in 100 ccm Wasser gelöst entsprechen. Die hierzu nothwendige Seife stellt man sich durch Zusammenreiben von 150 Thln. Bleipflaster und 40 Thln. Kaliumcarbonat dar. Man zieht die Masse mit Alkohol aus, filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade und löst den Rückstand wieder in Alkohol. Auf 2 Thle. der Seife benutzt man 100 Thle. verdünnten Alkohol (56° Tr.).

Zur Titerstellung dieser Seifenlösung bedient man sich einer Auflösung von Chlorbaryum. Man löst 0,523 g trockenes Chlorbaryum in Wasser und verdünnt zu 1 Liter, bringt nun 100 ccm dieser Lösung in ein Stöpselglas von 200 ccm Inhalt und lässt aus der Bürette so viel Seifenlösung hinzufliessen, bis beim Schütteln der Flüssigkeit ein bleibender Schaum entsteht. Man verdünnt die Seifenlösung mit soviel Alkohol, dass man 45 ccm derselben gebraucht, um in 100 ccm der Chlorbaryumlösung die Schaumbildung hervorzurufen. Es entsprechen dann 45 ccm Seife 12 mg Kalk in 100 ccm Wasser.

Zur Bestimmung der Gesammthärte eines Wassers verfährt man nun wie bei der Titerstellung, pipettirt 100 ccm des Wassers in das Stöpselglas und fügt nach und nach die Seifenlösung bis zum Eintreten der Endreaction hinzu. Zeigt das betreffende Wasser mehr als 12 Härtegrade, so wird die Endreaction unsicher und muss dann die Titrirung in verdünnterer Flüssigkeit ausgeführt werden. Man nimmt in diesem Falle nur 10 ccm des Wassers, versetzt mit destillirtem Wasser bis zu 100 ccm und verfährt wie vorhin.

Bestimmung der bleibenden (permanenten) Härte.

400—500 ccm Wasser werden mindestens 1/2 Stunde lang gekocht, indem man das verdampfende Wasser fortwährend durch destillirtes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten werden die Erdcarbonate abfiltrirt und das Filtrat genau auf das ursprünglich verwandte Volumen (400 oder 500 ccm) gebracht. Zur Bestimmung der noch gelösten Erden verwendet man 100 ccm und verfährt wie vorhin.

Die am Schluss des Buches gegebene Tabelle von Faisst und Knauss gestattet ein directes Ablesen der Härtegrade aus den verbrauchten Cubikcentimetern Seifenlösung unter der Voraussetzung, dass zur Probe 100 ccm Wasser verwandt wurden.

Hat man bei der Bestimmung der Härte eine Zahl erhalten, welche nicht in der Tabelle verzeichnet ist, so notirt man aus der Tabelle die Zahl, welche der gefundenen am nächsten kommt und multiplicirt die Differenz zwischen beiden Zahlen mit den Bruchtheilen eines Härtegrades, welche der Differenz von 1 ccm Seifenlösung entsprechen. Das erhaltene Product wird entweder von den in der Tabelle der notirten Zahl gegenüberstehenden Härtegraden subtrahirt oder denselben addirt, je nachdem die gefundenen Cubikcentimeter Seife von der in der Tabelle verzeichneten, oder die Tabellenzahl von der gefundenen Zahl abgezogen wurde. Hat man z. B. zu einem Versuch 36 ccm Seifenlösung verbraucht, so ist die Differenz zwischen 36 und 36,7 = 0,7 mit 0,294 zu multipliciren. Das Product ist 0,2058. In diesem Falle hat man also 0,2058 von 9,5 abzuziehen und erhält als Härtegrad 9,2942. Oder 100 ccm Wasser verlangten 44 ccm Seife, so ist 44 bis 43,4 = 0,6 mit 0,31 zu multipliciren und die erhaltene Zahl zu 11,5 zu addiren. Das Wasser hat alsdann 11,5 + 0,186 = 11,686 Härtegrade.

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.

Dieselbe kann entweder gewichtsanalytisch als Chlorsilber (S. 24) oder maassanalytisch mit Silbernitrat bestimmt werden

(siehe Titrirmethoden: Fällungsanalysen). Die zu dem Versuche zu verwendende Menge Wasser richtet sich nach dem Gehalt an Chlorverbindungen. Bei geringen Mengen von Chlorverbindungen ist es besonders bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nothwendig, das Wasser vorher durch Eindampfen zu concentriren.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Je nach der Menge der vorhandenen Sulfate verwendet man 500—1000 ccm. Das Wasser wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Hat die qualitative Probe nur eine schwache Schwefelsäurereaction ergeben, so wird das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Wasser vor der Fällung durch Eindampfen concentrirt.

Wenn es sich um Vergleichung mehrerer Brunnenwässer handelt und es hierbei auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, so kann die Schwefelsäure rascher maassanalytisch bestimmt werden. Als Normallösung bedarf man hierzu einer Auflösung von Chlorbaryum, welche 12,2 g trockenes Chlorbaryum im Liter enthält. Gleichwerthig mit dieser Lösung stellt man noch eine Auflösung von Kaliumchromat dar. Man bereitet dieselbe durch Lösen von 7,365 g trockenem Kaliumbichromat in 100 ccm Wasser. Zu dieser Flüssigkeit fügt man soviel Ammoniak, dass die rothe Farbe der Flüssigkeit in Gelb, das Kaliumbichromat also in Ammonium-Kaliumchromat übergegangen ist. Schliesslich verdünnt man zu 1 Liter. 1 ccm der Chlorbaryumlösung entspricht 1 ccm Kaliumchromat. Zur Ausführung des Versuches entfernt man vorher die Erdcarbonate durch längeres Kochen der Flüssigkeit und ersetzt das verdampfende Wasser durch destillirtes, filtrirt ab und fällt die kochende Lösung mit einem Ueberschuss der Normal-Chlorbaryumlösung, wozu gewöhnlich 10 ccm ausreichend sind. Der Ueberschuss von Chlorbaryum wird nun durch Kaliumchromat zurücktitrirt; man lässt soviel aus der Bürette hinzufliessen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssig-

keit schwach gelb gefärbt erscheint. Tiemann[1]) schlägt vor, diesen nothwendig hinzuzufügenden geringen Ueberschuss von Kaliumchromat colorimetrisch zu bestimmen. Man bringt dann die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, etwa 150 ccm (Tiemann nimmt die Fällung in einem mit Marke versehenen Gefäss vor), und bringt 100 ccm der durch ein trockenes Filter filtrirten Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase. Man fügt nun andererseits zu 100 ccm Wasser, welches sich in einem Cylinder von denselben Dimensionen befindet, tropfenweise von der Normal-Chromatlösung, bis der Farbenton mit dem ersteren übereinstimmt. Es ist dann die abgeschätzte Menge Kaliumchromat als Ueberschuss in Abzug zu bringen.

Bestimmung der Salpetersäure.

Methode von Schulze, modificirt von Tiemann[2]). Die Methode beruht auf der Zersetzung eines Nitrates durch Chlorwasserstoffsäure und Eisenchlorür und Messen des gebildeten Stickoxydgases:

$$6\,FeCl_2 + 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 3\,Fe_2Cl_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Man benutzt hierzu den Fig. 38 abgebildeten Apparat. *K* ist ein Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt, welches mit einem zweimal durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist, dessen eine Durchbohrung die Röhre *cg* und dessen andere die Röhre *d* enthält. Beide Röhren sind bei *b* und *e* durch eng anschliessende Kautschukschläuche mit den Röhren *a* und *eh* verbunden und mit Quetschhähnen verschliessbar. Das umgebogene Ende der Röhre *eh* wird, um dasselbe vor dem Zerbrechen zu bewahren, mit einem Kautschukschlauch überzogen. Die Röhre *cg* ist etwa 2 cm unterhalb des Stopfens (bei *g*) zu einer ziemlich feinen Spitze ausgezogen, während die andere Röhre direct unterhalb des Stopfens abgeschnitten ist. *A* ist eine Glasschale, welche mit 10proc. Natronlauge,

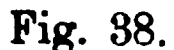
---

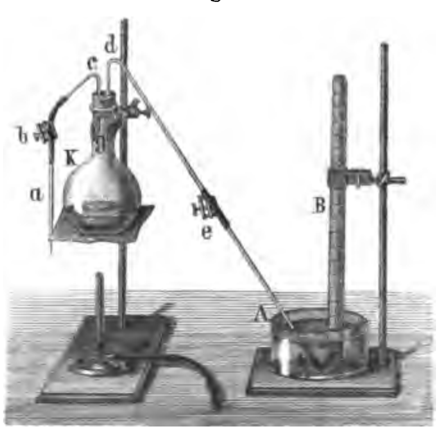
[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **6.** 920.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **6.** 1041.

B eine in $^1/_{10}$ ccm getheilte enge Messröhre, welche mit ausgekochter Natronlauge gefüllt ist.

Man concentrirt jetzt 100—300 ccm des Wassers in einer Porzellanschale bis zu ungefähr 50 ccm, spült die Flüssigkeit sammt Niederschlag der Erdcarbonate in den Kolben *K* und setzt das Concentriren der Flüssigkeit durch Kochen fort, indem man gegen Ende der Operation die Röhre *eh* in die Natronlauge eintauchen und die Wasserdämpfe durch dieselbe entweichen lässt. Ist hierdurch die Luft vollständig aus dem


Fig. 38.



Apparate entfernt, so wird, wenn man bei *e* den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammendrückt, die Natronlauge rasch in die Röhre *eh* zurücksteigen, wobei man einen leisen Schlag an den Finger wahrnehmen kann. Man schliesst dann bei *e* den Quetschhahn und setzt das Einkochen fort (die Wasserdämpfe entweichen dann durch das Rohr *ga*), bis die rückständige Flüssigkeit etwa 10 ccm beträgt. Dann entfernt man die Gasflamme, schliesst das Rohr mit einem Quetschhahn bei *b* ab und füllt den Schenkel *ab* mit Wasser. Hierbei muss man sich überzeugen, ob sich nicht bei *b* ein Luftbläschen ansetzt, welches event. durch Drücken der Kautschukröhre mit den Fingern entfernt werden muss. Man rückt jetzt die graduirte Röhre *B* über das umgebogene Ende der

Röhre *eh*, so dass letztere etwa 2—3 cm in *B* hineinragt. Hat sich im Innern des Kölbchens *K* ein Vacuum gebildet, was man leicht daran erkennt, dass sich die Schläuche bei *e* und *b* zusammenziehen, so giesst man 20 ccm einer nahezu gesättigten Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, taucht die Röhre *ab* in dieselbe ein und lässt durch Oeffnen des Quetschhahns bei *b* die Flüssigkeit in den Kolben einfliessen. Durch denselben Schenkel lässt man zweimal kleine Mengen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nachfliessen und schliesst dann den Quetschhahn wieder. Der Kolben wird jetzt schwach erwärmt, bis durch den entstehenden Druck die Schläuche bei *b* und *e* etwas aufgetrieben werden; man schraubt dann den Quetschhahn *e* ab und verschliesst den Schlauch durch zwei Finger, bis der Druck stark genug ist, um das Stickoxydgas in die Röhre *B* eintreten zu lassen. In dem Maasse, wie die Gasentwickelung schwächer wird, erhitzt man den Inhalt des Kölbchens stärker und setzt dieses so lange fort, bis die in *B* befindliche Flüssigkeitssäule ihr Niveau nicht mehr ändert. Schliesslich geht nur noch Chlorwasserstoffsäuregas über, welches von der Natronlauge heftig absorbirt wird, wodurch ein ähnliches Geräusch entsteht, wie man solches bei der Chlordestillation nach dem Bunsen'schen Verfahren immer wahrnimmt. Man entfernt jetzt die Röhre *eh* und bringt mit Hülfe eines mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens die Röhre *B* in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder und verfährt genau nach S. 253. Multiplicirt man die aus der S. 253 angegebenen Formel berechneten Cubikcentimeter Stickoxydgas mit 2,413, so erhält man die entsprechenden Milligramme Salpetersäure (N_2O_5). Durch Division dieser Zahl durch die Anzahl der zum Versuche angewandten Cubikcentimeter Wasser ergibt sich die Menge von Salpetersäure in 100000 Theilen Wasser.

Diese Methode ist auch dann anwendbar, wenn das Wasser selbst grössere Mengen von organischen Substanzen gelöst enthält; man muss nur Sorge tragen, dass die zur Anwendung kommende Menge Wasser mindestens 3 mg Salpetersäure enthält, und event. ein grösseres abgemessenes Quantum Wasser vorher durch Eindampfen concentriren.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Methode von Trommsdorff. Versetzt man die Lösung eines Nitrits mit Jodkalium, Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht die blaue Farbe der Jodstärke[1]), welch' letztere, je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure, mehr oder weniger intensiv erscheint.

Fügt man zu gleichen Mengen destillirten Wassers unter denselben Verhältnissen verschiedene, aber abgemessene Mengen einer Lösung von Kaliumnitrit von bekanntem Gehalt und ruft auf Zusatz von Jodkaliumstärke und verdünnter Schwefelsäure die Jodstärkereaction hervor, so lässt sich durch Vergleichung der verschiedenen Farbentöne der Gehalt an salpetriger Säure des zu untersuchenden Wassers bestimmen (Colorimetrische Analyse).

Da die Jodkalium-Stärkelösung sich nur kurze Zeit unzersetzt aufbewahren lässt, so wird statt deren eine Zinkjodid-Stärkelösung angewendet, welch' letztere in verschlossenen Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt sich lange Zeit unzersetzt erhalten lässt.

Zur Ausführung des Versuches bedarf man demnach neben der Zinkjodid-Stärkelösung einer Auflösung von Kaliumnitrit von bekanntem Gehalt.

Die erstere wird dargestellt, indem man 5 g Stärkemehl in einem Mörser mit wenig Wasser zusammenreibt und diese milchige Flüssigkeit zu einer kochenden Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 ccm Wasser hinzufügt. Die Flüssigkeit wird in einem bedeckten Glase so lange gekocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist; man fügt dann 2 g trockenes Zinkjodid hinzu, verdünnt zu 1 Liter und filtrirt. Vor der Anwendung dieser Lösung muss man sich überzeugen, ob dieselbe nach starkem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht blau gefärbt wird.

Zur Darstellung der Kaliumnitritlösung fällt man eine concentrirte Auflösung von Kaliumnitrit mit Silbernitrat und

---

[1]) $N_2O_3 + 2HJ = H_2O + 2NO + J_2$.

filtrirt das Silbernitrit ab, welches nach dem Auswaschen in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und durch Krystallisiren gereinigt wird. Man löst nun 0,406 g der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle in heissem Wasser, versetzt mit Chlorkalium oder Chlornatrium, so lange noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, und verdünnt die kalte Flüssigkeit, ohne das Chlorsilber abzufiltriren, auf ein Liter. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so pipettirt man 100 ccm der klaren Lösung heraus und verdünnt diese mit Wasser zu 1 Liter.

1 ccm dieser Flüssigkeit enthält 0,01 mg salpetrige Säure.

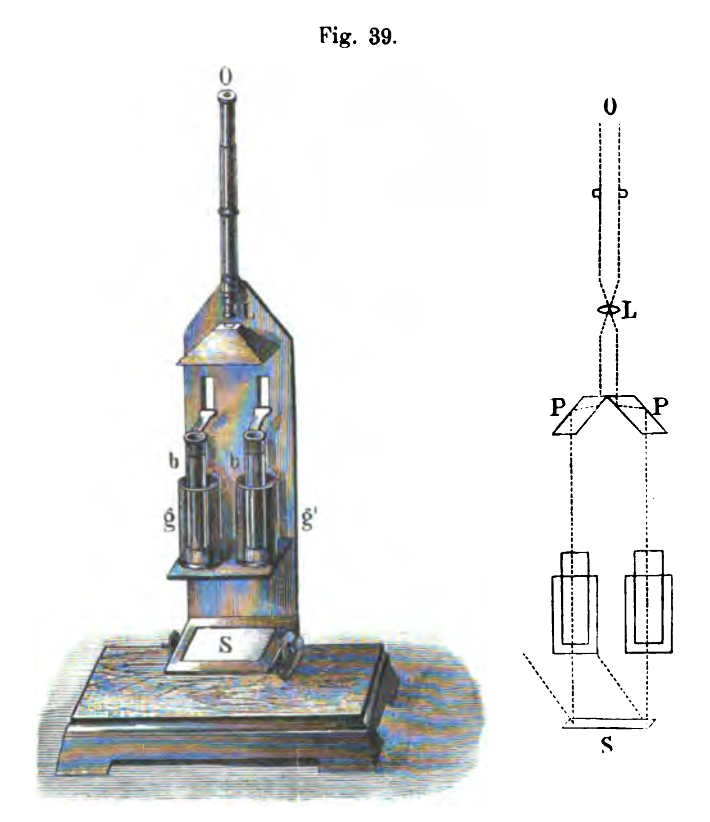
Um nun den Gehalt an salpetriger Säure in einem Wasser zu ermitteln, giesst man 100 ccm desselben in einen engen Cylinder von farblosem Glase, dessen Dimensionen so gewählt werden, dass dieses Quantum eine 18—20 cm hohe Schicht einnimmt, und fügt 3 ccm der Zinkjodid-Stärkelösung und 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzu. Tritt hierbei die Jodstärkereaction schon momentan oder nach kurzer Zeit ein, so muss der Versuch mit einem geringeren Quantum Wasser (10—50 ccm), welches mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt wird, erneut werden, so dass die blaue Färbung der Jodstärke erst nach mehreren Minuten sichtbar wird. Dann füllt man möglichst rasch je 100 ccm Wasser in 2 bis 4 Cylinder von denselben Dimensionen wie die frühern, versetzt mit 1—4 ccm der obigen Kaliumnitritlösung und fügt 3 ccm Zinkjodid-Stärkelösung und 1 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Man vergleicht jetzt die Farbentöne der 4 Cylinder mit der Farbe des zu bestimmenden Wassers, was am zweckmässigsten auf die Art geschieht, dass man je einen der 4 Cylinder neben den betreffenden Cylinder auf ein weisses Stück Papier stellt und von oben durch die Flüssigkeitssäule hindurchsieht. Es gelingt hierdurch, wenn der Farbenton des zu prüfenden Wassers mit dem eines der 4 Cylinder übereinstimmt, entweder genau oder annähernd den Gehalt an salpetriger Säure festzustellen. Im letzteren Falle muss der Versuch mit anderen, variirenden Mengen der Kaliumnitrit-

lösung wiederholt werden, bis die erhaltene Farbennuance mit der des zu prüfenden Wassers vollkommen übereinstimmt.

Diese Methode gibt nur dann zuverlässige Resultate, wenn der Gehalt an salpetriger Säure in 100 ccm Wasser innerhalb der Grenzen von 0,01—0,04 mg liegt.

Zu colorimetrischen Analysen sind auch besondere Apparate, Colorimeter, construirt worden, von welchen dasjenige

Fig. 39.



von Duboscq besonders Aufnahme gefunden hat. Dieser Apparat ist so eingerichtet, dass man die Dicke der Schicht der zu prüfenden Lösung so lange variiren kann, bis dieselbe im durchfallenden Lichte denselben Farbenton wie die Normallösung zeigt. Die zu prüfende Lösung bringt man in das

cylindrische Gefäss G (Fig. 39), die Normallösung in G_1; in beide Gefässe tauchen zwei, unten mit einer Glasscheibe verschlossene, verstellbare Cylinder C und C_1 ein. Die Bewegung von C und C_1 geschieht mit einem Getriebe, welches in eine Zahnleiste eingreift und mit einem Nonius in Verbindung steht, so dass man die Entfernung des Zwischenraumes zwischen der Scheibe von C und dem Boden von G messen kann. Das Licht, welches der Spiegel S durch die gefärbte Flüssigkeit hindurchsendet, wird durch die beiden Parallelopipeden P und P_1 gebrochen und reflectirt, so dass bei Beobachtung durch das Fernrohr F in beiden Hälften des Gesichtsfeldes zwei aneinandergrenzende halbkreisförmige Bilder entstehen, welche durch die Farbentöne der beiden Flüssigkeiten beeinflusst sind. Durch Veränderung der Stellungen der beiden Cylinder C lässt sich nun eine völlige Uebereinstimmung beider Bilder erzielen. Die Concentrationen der beiden Lösungen verhalten sich umgekehrt wie die Höhe ihrer Schichten, welche sich unterhalb der beiden Cylinder C und C_1 befinden.

Methode von Feldhausen-Kubel. Die Methode basirt auf der Ueberführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Man fügt hierzu einen Ueberschuss von Chamäleon hinzu und titrirt diesen mit einer Eisenoxydul-Ammoniumsulfatlösung zurück. Diese Art der Bestimmung ist besonders dann zu empfehlen, wenn der Gehalt an salpetriger Säure mehr als 1 mg in 100 ccm Wasser beträgt; die Resultate werden aber ungenau, sobald 100 ccm des Wassers weniger wie 0,1—0,2 mg salpetrige Säure enthalten (Tiemann).

Zur Zersetzung der salpetrigen Säure wendet man $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung an, welche durch Auflösen von 0,34—0,36 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser erhalten wird. Als Eisenoxydullösung benutzt man eine Flüssigkeit, die 3,92 g trockenes Eisenoxydul-Ammoniumsulfat in 1 Liter Wasser enthält. Man stellt nun den Titer der Chamäleon-Lösung so, dass 1 ccm derselben 1 ccm der Eisenlösung und demnach 0,19 mg salpetriger Säure entspricht.

Die Ausführung des Versuches geschieht ähnlich wie bei

der Titerstellung des Chamäleons. (Siehe Titrirmethoden: Kaliumpermanganat gegen Eisenoxydulsalze.) Man versetzt 100 ccm Wasser mit einem Ueberschuss der Chamäleonlösung, wozu je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure gewöhnlich 5—20 ccm erforderlich sind, fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzu und titrirt mit der Eisenoxydul-Ammoniumsulfatlösung zurück, bis die Flüssigkeit farblos ist. Hat man von letzterer etwas zu viel hinzugefügt, so lässt man aus der Bürette tropfenweise Chamäleon bis zur schwachen Röthung hinzu.

Um bei einem Gehalte des Wassers an organischen Substanzen eine Zersetzung derselben durch Chamäleon zu vermeiden, darf das Wasser nur eine Temperatur von höchstens 25° C. besitzen. Zur vollständigen Ueberführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure ist eine Temperatur von mindestens 15° C. erforderlich.

Bestimmung des Ammoniaks.

Methode von Frankland und Armstrong. Die Methode beruht auf dem Verhalten von Ammoniak oder dessen Verbindungen gegen Kaliumquecksilberjodid [1]). Man ermittelt den Gehalt an Ammoniak colorimetrisch. Das Verfahren setzt voraus, dass vorher alle durch die alkalische Normallösung fällbaren Verbindungen (Eisen, Calcium und Magnesium) aus dem Wasser entfernt sind, was einfach auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat und Natronlauge (1 Thl. ammoniakfreies Natriumhydroxyd und 2 Thle. Wasser) geschieht.

Zur Vergleichung der erhaltenen Farbennuance dient eine Auflösung von 3,147 g trockenem Chlorammonium in 1 Liter Wasser. 50 ccm dieser Lösung werden mit Wasser zu 1 Liter verdünnt; es entspricht 1 ccm der letzteren 0,05 mg Ammoniak.

Zur Bereitung des Kaliumquecksilberjodids (Nessler's Reagens) löst man 50 g Jodkalium in 50 ccm heissem Wasser und fügt so viel von einer concentrirten heissen Quecksilber-

---

[1]) Siehe meine Qualitative Analyse.

chloridlösung hinzu (20—25 g), bis ein bleibender rother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht. Das Filtrat versetzt man mit 300 ccm Kalilauge (1 Thl. Kaliumhydroxyd in 2 Thln. Wasser) und verdünnt mit Wasser zu 1 Liter.

Zur Bestimmung des Ammoniaks giesst man 300 ccm des zu prüfenden Wassers in einen verschliessbaren Glascylinder, fügt 2 ccm Natriumcarbonat und 1 ccm Natronlauge (von obiger Concentration) hinzu und schüttelt. Hat sich der aus Erdcarbonaten etc. bestehende Niederschlag abgesetzt, so pipettirt man 100 ccm der klaren Flüssigkeit in einen hohen und engen Glascylinder (siehe Bestimmung der salpetrigen Säure) und fügt 1 ccm der Kalium-Quecksilberjodidlösung hinzu. Wird hierdurch eine dunkel rothgelbe oder rothe Färbung hervorgerufen, so ist der Gehalt an Ammoniak zu bedeutend, man muss dann eine geringere Menge der mit Natriumcarbonat gefällten Flüssigkeit (5—50 ccm) mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnen, so dass auf Zusatz des Reagens die Flüssigkeit nur hellgelb gefärbt wird. Im Uebrigen verfährt man, wie bei der salpetrigen Säure angegeben wurde. Man versetzt je 100 ccm destillirtes Wasser mit 0,2—2 ccm der Chlorammoniumlösung und 1 ccm Kaliumquecksilberjodid und vergleicht die erhaltenen Färbungen. (Siehe S. 264.)

Die Methode gestattet nur dann eine genaue Bestimmung des Ammoniaks, wenn dessen Menge in 100 ccm Wasser 0,005—0,1 mg beträgt (Tiemann). Bei höherem Ammoniakgehalt muss demnach vorher eine entsprechende Menge destillirtes Wasser zugefügt werden.

Eine andere Methode der Ammoniakbestimmung siehe bei der Analyse der Mineralwässer.

Bestimmung der organischen Substanzen [1]).

Methode von Kubel. Dieselbe beruht auf der Oxydirbarkeit der organischen Substanzen in saurer Lösung durch

---

[1]) Eine andere Bestimmungsmethode der organischen Substanzen besteht darin, dass man den durch Abdampfen erhaltenen, bei 120—140° C.

Kaliumpermanganat. Der Ueberschuss des hinzugefügten Chamäleons wird durch Oxalsäure zurücktitrirt. Als Chamäleonlösung benutzt man eine solche, welche 0,32—0,34 g krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter enthält. Diese wird auf $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung, welche durch Auflösen von 0,628 g reiner krystallisirter Oxalsäure in 1 Liter Wasser erhalten wurde, gestellt. Bei der Titerstellung müssen genau dieselben Verhältnisse (Verdünnung etc.) wie bei dem wirklichen Versuche eingehalten werden. Man verfährt hierbei wie folgt:

100 ccm destillirtes Wasser werden in einem ungefähr 300 ccm fassenden Kochkolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und zum Kochen erhitzt. Dann lässt man aus der Bürette 3—4 ccm der Chamäleonlösung hinzufliessen, setzt das Kochen 5 Minuten hindurch fort und reducirt das Chamäleon, nachdem man vorher den Kolben von der Lampe entfernt hat, mit 10 ccm $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure. Der Ueberschuss der hinzugefügten Oxalsäure wird wieder mit Chamäleon zurücktitrirt, d. h. man fügt zu der farblosen, noch warmen Flüssigkeit so viel Kaliumpermanganat, bis eine bleibende Röthung eintritt.

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass die hinzugefügten 10 ccm Oxalsäure 6,28 mg krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) enthalten und diese 3,16 mg Kaliumpermanganat oder 0,8 mg (zur Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure erforderlichem) Sauerstoff entsprechen.

---

getrockneten und gewogenen Rückstand zur Verflüchtigung der organischen Substanzen glüht und letztere aus der Gewichtsdifferenz berechnet. Da durch das Rothglühen die Erdcarbonate Kohlensäure verlieren, so wird der geglühte Rückstand mit Ammoniumcarbonat befeuchtet und bei 120—140° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Es ist einleuchtend, dass durch das Glühen des Abdampfungsrückstandes die Zersetzung nicht allein auf Verflüchtigung der organischen Substanzen beschränkt bleibt, indem abgesehen davon, dass gleichzeitig Ammoniumverbindungen, Nitrate etc. mit verflüchtigt werden, ein Theil des Calciumcarbonats durch Kieselsäure zersetzt wird, ferner Chlormagnesium in Magnesia und Chlorwasserstoffsäure zerfällt etc. etc.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen in einem Wasser verfährt man nun wie bei der Titerstellung. Man verwendet zu dem Versuche ebenfalls 100 ccm des zu prüfenden Wassers. Es ist selbstverständlich, dass, wenn nach dem Hinzufügen von 3—4 ccm Chamäleon nach dem Kochen die rothe Farbe desselben verschwindet, so viel Kaliumpermanganat hinzugefügt werden muss, bis die Färbung des letzteren bestehen bleibt.

Der Mehrverbrauch von Chamäleon, als zur Oxydation der angewendeten 10 ccm Oxalsäure erforderlich ist, repräsentirt also die Menge von Kaliumpermanganat, welche durch die vorhandenen organischen Substanzen zersetzt wurde.

Bezeichnet x die Anzahl Cubikcentimeter, welche 10 ccm der Oxalsäure entsprechen, y die durch die organischen Substanzen zersetzten Cubikcentimeter Chamäleon, so drückt $\frac{3,16 \, . \, y}{x}$ die Theile von Kaliumpermanganat und $\frac{0,8 \, . \, y}{x}$ die Theile Sauerstoff aus, welche zur Oxydation der in 100000 Thln. Wasser enthaltenen organischen Substanzen erforderlich sind.

Verbrauchten z. B. 100 ccm Wasser bis zur bleibenden Röthung 7,2 ccm Chamäleon und wurde diese Flüssigkeit mit 10 ccm der Normal-Oxalsäure entfärbt und dann noch 3,5 ccm Chamäleon hinzugefügt und entsprechen ferner 10 ccm der Normal-Oxalsäure 8,5 ccm Chamäleonlösung, so sind:

$$7,2 + 3,5 = 10,7; \; 10,7 - 8,5 = 2,2 \text{ ccm Chamäleon.}$$

100000 Thle. Wasser gebrauchen demnach zur Oxydation:

$$\frac{2,2 \, . \, 3,16}{8,5} = 0,8179 \text{ Thle. Kaliumpermanganat}$$

entsprechend:

$$\frac{2,2 \, . \, 0,8}{8,5} = 0,2070 \text{ Thle. Sauerstoff}^{1)}.$$

---

[1]) Kubel und Wood nehmen an, dass 5 Thle. organische Substanz durch 1 Thl. Kaliumpermanganat oxydirt werden; der Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat in Milligrammen mit 5 multiplicirt, ergibt hiernach den Gehalt an organischer Substanz in 100000 Thln. Wasser. Diese Voraussetzung ist nach den von Tiemann angestellten Versuchen

Enthält das zu untersuchende Wasser salpetrige Säure, so sind, da diese ebenfalls zersetzend auf Chamäleon einwirkt (S. 266), für jeden Theil salpetrige Säure in 100000 Thln. Wasser 1,66 Thle. Kaliumpermanganat abzuziehen. Bei einem Gehalt des Wassers an Ammoniak oder Schwefelwasserstoff dampft man dasselbe vorher auf ungefähr ²/₃ seines ursprünglichen Volumens ein und ersetzt vor dem Titriren das verdampfte Wasser durch destillirtes.

Methode von Schulze. Dieselbe unterscheidet sich von der Kubel'schen Methode dadurch, das die Oxydation der organischen Stoffe in alkalischer Lösung bewirkt wird. Die rothe Flüssigkeit wird dann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wieder durch Oxalsäure entfärbt und der Ueberschuss der letzteren mit Chamäleon titrirt.

Man verfährt hierbei ähnlich wie vorhin und versetzt 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit ¹/₂ ccm Natronlauge (aus Natrium und durch Lösen von 1 Thl. Natriumhydroxyd in 2 Thln. Wasser erhalten) und je nach der Menge vorhandener organischer Substanz mit 10—15 ccm Chamäleon. Die Flüssigkeit wird jetzt ungefähr 10 Minuten lang gekocht (nach welcher Zeit dieselbe noch deutlich roth gefärbt sein muss) und, nach dem Erkalten bis auf 50—60° C., 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und 10 ccm der Normal-Oxalsäure hinzugefügt. Die farblose Flüssigkeit wird dann wieder mit Chamäleon bis zur bleibenden Röthung versetzt. Die Berechnung geschieht wie vorhin.

Was nun die Zusammenstellung der gefundenen Resultate betrifft, so ist es jedenfalls am richtigsten, die Bestandtheile im unverbundenen Zustande zu berechnen, also einfach die Mengen von Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetriger Säure, Kieselsäure, ferner die Mengen von Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium etc. in 100000 Thln. Wasser anzugeben. Jede Combination der vorhandenen Säuren mit den

---

nicht zutreffend. Tiemann fand, dass die absolute Gewichtsmenge der nicht flüchtigen organischen Stoffe bei verschiedenen Wassern in einem verschiedenen Verhältnisse zu der Menge des zur Oxydation der organischen Stoffe nothwendigen Kaliumpermanganats steht.

Metallen ist eine mehr oder weniger willkürliche; in Bezug hierauf will ich nur andeuten, dass man gewöhnlich das Chlor zunächst an Natrium (zu Chlornatrium) und den Rest an Kalium bindet. Bleibt hierbei noch Chlor übrig, so wird dieses als mit Calcium (zu $CaCl_2$) verbunden angenommen. Reicht dagegen das Chlor nicht zur Bindung von Natrium und Kalium aus, so wird der Rest der Alkalien als Sulfate in Rechnung gebracht. Den Rest der Schwefelsäure, bezw. die ganze Menge derselben, bindet man an Calcium (zu $CaSO_4$) und berechnet den Rest des Calciums und das Magnesium als Carbonate. Ist Salpetersäure vorhanden, so wird diese gewöhnlich zunächst an Ammoniak und der Rest an Calcium gebunden. Die salpetrige Säure würde ebenfalls an Ammoniak zu binden sein. Enthält das Wasser bestimmbare Mengen von Eisen, so wird dieses als an Kohlensäure gebunden betrachtet. Die Kieselsäure wird gewöhnlich unverbunden angeführt.

Mineralwasser.

I) Arbeiten an der Quelle.

Man stellt zunächst die physikalischen Verhältnisse der Quelle fest, überzeugt sich vom Aussehen, Geruch und Geschmack des Wassers, ermittelt ferner die Menge desselben, welche innerhalb einer Minute dem Ausflussrohre entströmt, und bestimmt (unter Beobachtung der Lufttemperatur) den Wärmegrad des Wassers. Es ist ferner nothwendig, das Verhalten des Wassers gegen blaues und rothes Lackmuspapier zu prüfen und sich zu überzeugen, ob die Farbenänderung des Papiers auch beim Trocknen dieselbe bleibt. Finden sich in der Quelle oder in den Ausflussröhren schlammige Absätze oder fester Sinter vor, so werden Proben derselben in Stöpselgläsern gesammelt und zur Untersuchung mitgenommen.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Ein Gehalt an Schwefelwasserstoff lässt sich leicht an seinem Geruch oder an der Entfärbung von schwach gebläutem

Jodstärkepapier erkennen, wenn man eine Menge des mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wassers in einer nicht ganz vollgefüllten Flasche schüttelt.

Die Menge von Schwefelwasserstoff wird mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt. Als Jodlösung benutzt man eine solche, welche 1 g Jod (in Jodkalium gelöst) im Liter enthält. Man misst ein Quantum des Wassers ab, versetzt mit Essigsäure und frisch bereiteter, verdünnter Stärkelösung und lässt aus der Bürette unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit tropfenweise von der Jodlösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Jodstärke bleibend eintritt. Hat man auf diese Art festgestellt, wie viel Jodlösung zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs erforderlich ist, so ist es zweckmässig, den Versuch in der Art zu wiederholen, dass man fast die ganze Menge der zur Zersetzung nothwendigen Jodlösung in ein Becherglas giesst und mit einer gleichen Menge Mineralwasser vermischt. Man fügt dann zu der farblosen Flüssigkeit einige Tropfen Essigsäure und etwas Stärke und lässt aus der Bürette noch so viel Jodlösung hinzufliessen, bis Bläuung der Flüssigkeit eintritt. Es erübrigt nun noch festzustellen, wie viel Jodlösung nothwendig ist, um ein, dem zum Versuche angewandten gleiches Quantum destillirten Wassers in gleicher Weise zu färben und diese Menge in Abzug zu bringen.

Bei warmen Mineralquellen kann die Schwefelbestimmung mit Jodlösung erst nach vollständigem Erkalten des Wassers vorgenommen werden. So sehr das Abkühlen durch Einsenken der Flasche in kaltes Wasser auch beschleunigt werden mag, so ist die Quantität Luft, welche das Mineralwasser beim Einfüllen aufnimmt, doch hinreichend, um eine gewisse Menge der Schwefelverbindung zu zersetzen. Es ist daher zweckmässig, die hierzu in Anwendung kommende Maassflasche vorher mit reinem Kohlensäuregas zu füllen und den Stopfen erst unter dem Wasserspiegel zu lüften.

Will man den Schwefelwasserstoff gewichtsanalytisch bestimmen, so versetzt man 2 Portionen des Wassers mit einer Auflösung von Chlorsilber in Natriumhyposulfit, welcher man

etwas Ammoniak hinzufügt, und verschliesst die Flaschen sorgfältig mit einem Glasstopfen. Der entstandene Niederschlag wird nachher im Laboratorium filtrirt und mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser oxydirt. Bei Anwendung des letzteren wird die Schwefelsäure in der vom Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit nach Verjagen des Broms bestimmt.

Bei einem Gehalt des Mineralwassers an Schwefelwasserstoff muss man, um eine genaue Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure zu ermöglichen, entweder 2 Portionen desselben gleich an der Quelle auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure auskochen, bis es nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, oder, wenn dies nicht angeht, die Schwefelverbindungen des Wassers auf Zusatz von Chlorcadmium in verschliessbaren Flaschen fällen. Die Schwefelsäure wird dann später in dem vom Schwefelcadmium erhaltenen Filtrate bestimmt.

Der durch Chlorcadmium hervorgerufene Niederschlag kann auch dazu benutzt werden, um die ganze Menge des an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefels zu bestimmen. Man oxydirt denselben mit Wasserstoffsuperoxyd oder rauchender Salpetersäure und bestimmt die Schwefelsäure (bei Anwendung von Salpetersäure nach Verdampfen des Ueberschusses) wie gewöhnlich.

Enthält das Wasser Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure), so kann diese ebenfalls in der vom Schwefelcadmium abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt werden. Man fällt dann zwei neue Portionen des Wassers mit einer Auflösung von Chlorcadmium und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Auflösung von Silbernitrat im Ueberschuss. Der entstandene Niederschlag von Schwefelsilber [1]) .und Chlorsilber wird abfiltrirt, letzteres in Ammoniak, und das Schwefelsilber in Salpetersäure gelöst. In dieser Flüssigkeit wird das Silber, nachdem der Ueberschuss an Salpetersäure verdampft wurde, als Chlorsilber bestimmt. 1 Molekül Chlorsilber entspricht 1 Molekül unterschwefeliger Säure.

---

[1]) $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$.

Bestimmung des Eisenoxyduls.

Man benutzt hierzu eine Chamäleonlösung, welche ungefähr 0,6 g krystallisirtes Kaliumpermanganat im Liter enthält und deren Titer kurz vorher bestimmt wurde, säuert etwa 500 ccm Wasser mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt das Chamäleon bis zum Eintreten der bekannten Reaction hinzufliessen. Man stellt hierbei das Becherglas auf ein Stück weisses Papier und beobachtet die Farbe, indem man von oben durch die Flüssigkeit hindurchsieht. Andererseits stellt man fest, wie viel Cubikcentimeter Chamäleon erforderlich sind, um in einer gleichen Menge destillirten Wassers denselben Farbenton hervorzubringen, und zieht diese von den zur Oxydation des Eisenoxyduls verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleon ab.

Diese Methode ist nicht anwendbar, wenn das zu prüfende Mineralwasser Schwefelwasserstoff enthält; in diesem Falle muss das Eisen gewichtsanalytisch bestimmt werden. (Siehe weiter unten.)

Bestimmung der Gesammtkohlensäure[1].

Man bedarf hierzu einer Lösung von 1 Thl. krystallisirtem Chlorcalcium in 5 Thln. Wasser, welcher noch 10 Thle. Ammoniak vom spec. Gewicht 0,96 hinzugefügt werden. Diese Mischung muss mehrere Wochen vor der Anwendung bereitet sein und in wohlverschlossener Flasche aufbewahrt werden. Je nach der Menge vorhandener Kohlensäure senkt man nun eine mit dem Mineralwasser gefüllte Maassflasche von 200 bis 1000 ccm Inhalt möglichst tief unter den Wasserspiegel und saugt mit Hülfe eines Kautschukschlauches das Wasser aus der Flasche heraus, wodurch dieselbe mit Wasser aus der Tiefe angefüllt wird. Den Inhalt giesst man in eine zweite,

[1]) In Betreff der Aufsammlung und Analyse der in Wasser enthaltenen absorbirten und spontanen Gase verweise ich auf die „Gasometrischen Methoden" von Robert Bunsen. (Verlag von Vieweg, Braunschweig.)

zum Transport bestimmte Flasche, in welcher sich eine zur Bindung der Kohlensäure genügende Menge der klaren Chlorcalciumlösung befindet, und spült die Maassflasche mehrmals mit kleinen Mengen ausgekochten destillirten Wassers aus. Auf gleiche Art werden nun mehrere solcher Flaschen gefüllt und sorgfältig verkorkt, was am Besten durch mit Blattkautschuk überzogene Korke geschieht, die vorher mit destillirtem Wasser befeuchtet werden (Bunsen).

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Bei gasreichen Mineralwassern ist es zweckmässig, die Bestimmung des spec. Gewichts an der Quelle vorzubereiten. Man bedient sich hierzu der von Fresenius vorgeschlagenen, 200—400 ccm haltenden Flaschen (Fig. 40). Der Hals der Flasche ist zu einer 50 mm langen und 5—6 mm weiten Röhre ausgezogen, an welcher eine Millimeterscala eingeätzt ist. Der Ausfluss ist rund und kann mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden. Um die Flasche zu füllen, verschliesst man dieselbe mit dem Daumen, taucht sie möglichst tief unter den Wasserspiegel und lässt so viel Wasser einfliessen, dass die Flasche bis ungefähr in die Mitte des Halses gefüllt ist. Man schliesst dann die Oeffnung mit dem Daumen, nimmt die Flasche aus der Quelle heraus und verstopft dieselbe sofort mit dem Kautschukstopfen, welcher zur Vorsicht mit einem Bindfaden überbunden wird.

Fig. 40.



Füllen der Flaschen.

Zum Transportiren des zur Untersuchung im Laboratorium bestimmten Mineralwassers kann man sich gewöhnlicher Wein- oder Mineralwasserflaschen bedienen. Man senkt dieselben möglichst tief unter den Wasserspiegel, lässt das Wasser ausfliessen und füllt wieder. Die Flaschen werden durch gute,

mit Blattkautschuk überzogene Korke verstopft, das über den Hals der Flasche hervorragende Ende des Korks abgeschnitten und nach dem Abtrocknen versiegelt.

Um die in geringer Menge in dem Wasser enthaltenen Körper bestimmen zu können, füllt man ausserdem noch einige grosse Korbflaschen (Schwefelsäureballons) mit Wasser an.

2) Ausführung der Analyse.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Hat man diese bereits an der Quelle vorbereitet, so stellt man die betreffende Flasche mit einer anderen, mit destillirtem Wasser gefüllten und verkorkten Flasche mindestens 12 Stunden lang in einem Raume zusammen, so dass die Temperatur beider Flüssigkeiten eine gleiche wird. Dann notirt man den Stand der in der ersteren Flasche befindlichen Flüssigkeit und bestimmt ihr Gewicht. Die Flasche wird nun entleert, mit destillirtem Wasser aus der zweiten Flasche ausgespült und bis zu derselben Marke wie vorhin angefüllt. Hat man auch das Gewicht der mit destillirtem Wasser gefüllten Flasche bestimmt, so erübrigt es nur noch, das Gewicht der leeren Flasche festzustellen, zu welchem Zwecke dieselbe mit Alkohol und Aether ausgespült und vollkommen getrocknet wird.

Fig. 41.



Es ist selbstverständlich, dass die mit Mineralwasser oder destillirtem Wasser gefüllte Flasche nicht eher auf die Wage gesetzt wird, bis sie äusserlich sorgfältig mit Fliesspapier abgetrocknet und gereinigt wurde.

War eine Vorbereitung der specifischen Gewichtsbestimmung an der Quelle nicht erforderlich, so nimmt man dieselbe mit Hülfe eines gewöhnlichen Pyknometers (Fig. 41) vor und benutzt hierzu das Wasser aus einer der an der Quelle gefüllten Flaschen.

Bestimmung der Gesammtkohlensäure.

Man benutzt hierzu den an der Quelle durch Chlorcalciumlösung hervorgerufenen Niederschlag. Ist zwischen der Fällung an der Quelle und der Analyse eine genügende Zeit verstrichen, so dass der ursprünglich amorphe Niederschlag krystallinisch geworden ist, so kann die Filtration (durch ein Faltenfilter) direct geschehen, während sonst die Flaschen eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt werden müssen. Es werden dann die Korke nur lose aufgesetzt, so dass die Flasche durch den beim Erwärmen entstehenden Druck nicht gesprengt wird. Den Niederschlag spült man in ein Kochfläschchen und bestimmt die Kohlensäure nach S. 42.

Da zur Fällung der Kohlensäure an der Quelle ein gemessenes Quantum Wasser benutzt wurde, so ist bei der Berechnung der in dem Wasser enthaltenen Kohlensäure das specifische Gewicht des Wassers zu berücksichtigen. Um das absolute Gewicht des Wassers zu finden, braucht man nur das angewandte Volumen, in Cubikcentimeter ausgedrückt, mit dem specifischen Gewicht zu multipliciren.

Directe Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure.

W. Borchers[1]) hat den von mir zur Bestimmung der Kohlensäure angegebenen Apparat (S. 45) zur directen Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure vorgeschlagen und benutzt an Stelle des in Fig. 16 abgebildeten Zersetzungskolbens einen Erlenmeyer'schen Kolben von möglichst geringem Durchmesser im Querschnitt, welcher bis zur halben Höhe ungefähr 300 ccm Wasser fasst. Der Inhalt des Kolbens bis zur gedachten Höhe wird mit einem Theilstrich markirt. Um beim Füllen des Kolbens mit dem zu untersuchenden Wasser keinen Verlust an Kohlensäure zu erleiden, verschliesst man die das Wasser enthaltende (vorher mit Eis gut abgekühlte) Flasche mit einem zweimal durch-

[1]) Journ. f. pract. Chemie 17. 353.

bohrten Gummistopfen, welcher mit zwei Glasröhren versehen ist, wovon die eine unter einem spitzen Winkel umgebogene Röhre bis auf den Boden der Flasche, und die zweite unter einem stumpfen Winkel umgebogene Röhre bis unterhalb des Stopfens reicht. Man kann nun durch Umkehren der Flasche den Kolben bis zur Marke füllen, ohne dass ein Verlust an Kohlensäure entsteht. Um den Gang der Zersetzung besser beurtheilen zu können, schaltet man hinter der mit Schwefelsäure gefüllten Röhre an Stelle der Natronkalkröhre einen Liebig'schen oder einen anderen mit Kalilauge gefüllten Absorptionsapparat ein (siehe organische Analyse) und verbindet diesen mit einer mit Natronkalk gefüllten U-förmigen Röhre. Hat man den Kolben mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt, so setzt man denselben ohne Verzug mit den übrigen Theilen des Apparates in Verbindung, erhitzt den Inhalt ganz allmälig bis zum Kochen und setzt das Kochen so lange fort, bis die im Liebig'schen Apparate befindliche Flüssigkeit anfängt zurückzusteigen. Alsdann leitet man unter fortwährendem Erhitzen der Flüssigkeit etwa 1 Liter kohlensäurefreie Luft (S. 46 Anm. 1) durch dieselbe, unterbricht dann den Luftstrom und kocht wieder bis zum Zurücksteigen der Kalilauge. Ist das zu untersuchende Wasser reich an Natriumhydrocarbonat, so muss das Einleiten von Luft und nachheriges Kochen der Flüssigkeit mehrmals wiederholt werden, da dieses Salz sich nur allmälig in Natriumcarbonat umsetzt. Schliesslich bestimmt man die Gewichtszunahme des Kaliapparates und der Natronkalkröhre. Die Differenz zwischen beiden Gewichten drückt den Gehalt an freier, d. h. wirklich freier und sogenannter halbgebundener (in den Hydrocarbonaten enthaltener) Kohlensäure aus.

Zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure verbindet man die gewogenen Apparate neuerdings mit der mit Schwefelsäure gefüllten Röhre und zersetzt die Carbonate auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Man verfährt hierbei, wie zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten angegeben wurde (S. 42).

Bestimmung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile.

Man tarirt eine der an der Quelle gefüllten Flaschen und dampft den Inhalt in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade ein. Bei gasreichen Wassern muss das erste Erhitzen mit einiger Vorsicht geschehen; es ist dann zweckmässig, die Schale nach dem jedesmaligen Einfüllen mit einem Uhrglas zu bedecken, bis keine Kohlensäurebläschen mehr aufsteigen. Die leere Flasche wird einige Male mit destillirtem Wasser ausgespült und zurückgewogen. Der beim Verdampfen des Wassers in der Platinschale bleibende Rückstand wird in einem Oelbade bei 160° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Führt man die gewogenen Salze in Sulfate über (durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Glühen auf Zusatz von Ammoniumcarbonat S. 88), so kann das erhaltene Gewicht als eine Controlle der ausgeführten Analyse benutzt werden. Es muss nämlich dieses mit dem Gewicht übereinstimmen, welches man erhält, wenn man die gefundenen Metalle (Kalium, Natrium, Calcium etc., mit Ausnahme des Eisens) auf Sulfate berechnet und von den als Sulfaten gewogenen Salzen die Menge des gefundenen Eisenoxyds, der Kieselsäure und Phosphorsäure abzieht.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Je nach der Menge der vorhandenen Sulfate (welche man vorher durch eine qualitative Probe annähernd ermittelt) verwendet man hierzu den Inhalt einer oder mehrerer Flaschen. In letzterem Falle wird das Wasser vor der Fällung mit Chlorbaryum auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen concentrirt. In Betreff der Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelwasserstoffhaltigen Mineralwassern siehe S. 274.

Bestimmung des Chlors.

Dieselbe wird nach S. 258 ausgeführt.

Enthält das Mineralwasser Brom oder Jod, so gehen

dieselben in den Chlorsilber-Niederschlag über und müssen nachher in Abzug gebracht werden.

Schwefelwasserstoffhaltiges Wasser erwärmt man zur Zersetzung der Schwefelverbindungen vorher mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung.

Bestimmung von Brom, Jod, Fluor und Bor.

Da diese Körper nur in ganz geringer Menge vorzukommen pflegen und zur Bestimmung derselben ein grösseres Quantum Wasser verdampft werden muss, so kann dieselbe zweckmässig in einer und derselben Wassermenge ausgeführt werden. Man verdampft den Inhalt eines an der Quelle gefüllten grossen Ballons, indem man dafür Sorge trägt, dass das Wasser durch successiven Zusatz von Natriumcarbonat fortwährend schwach alkalisch reagirt. Letzteres ist indess nicht erforderlich, wenn das Wasser zu der Klasse der alkalischen Mineralwasser gehört. Den erhaltenen Rückstand digerirt man wiederholt mit grösseren Mengen von destillirtem Wasser und bringt den in Wasser unlöslichen Theil auf ein Filter. Derselbe enthält neben den Carbonaten und Sulfaten von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, Eisen, Mangan, Kieselsäure etc. und die ganze Menge von Fluor als Fluorcalcium. Man behandelt denselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und schmilzt den Rückstand (aus den Erdsulfaten, Fluorcalcium und Kieselsäure bestehend) im Platintiegel mit Natriumcarbonat. Der wässerige Auszug der Schmelze enthält neben Natriumsilicat alles Fluor als Fluornatrium, während Baryum, Strontium etc. als Carbonate ungelöst zurückbleiben. Zur Abscheidung der Kieselsäure und Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium verfährt man genau, wie S. 133 angegeben wurde.

Die durch Digeriren des Abdampfungsrückstandes erhaltene wässerige Lösung (Filtrat von den Carbonaten und Sulfaten der alkalischen Erden etc.) wird zur Bestimmung von Bor, Jod und Brom in drei gewogene Portionen getheilt. Den einen Theil versetzt man zur Bestimmung der Borsäure mit

Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, fügt ungefähr 1 g Chlormagnesium und etwas Chlorammonium hinzu und übersättigt dann mit Ammoniumcarbonat. Die Flüssigkeit wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft; man fügt während des Eindampfens von Zeit zu Zeit Ammoniak hinzu, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch reagirt, und glüht schliesslich den aus Magnesiumborat, Chlormagnesium und Magnesiumoxyd bestehenden Rückstand. Derselbe wird mehrmals mit heissem Wasser extrahirt und das Filtrat nochmals (um die letzten Reste von Borsäure zu erhalten) auf Zusatz von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak zur Trockne gebracht. Der jetzt erhaltene Rückstand wird, nachdem er wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen und gut ausgewaschen wurde, mit dem ersten, ebenfalls vollkommen ausgewaschenen Rückstand in einen gewogenen Platintiegel gebracht, mehrmals auf Zusatz von wenig Wasser eingedampft und schliesslich geglüht und gewogen. Man verwendet nun zunächst einen geringen Theil des Gemenges zur qualitativen Probe auf Borsäure, indem man eine Spur davon am Platindraht mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und die Flammenreaction anstellt. Ist Borsäure vorhanden, so theilt man den zurückgewogenen Rückstand in zwei Theile, den einen, grösseren Theil löst man in kalter Salpetersäure und fällt das Chlor als Chlorsilber, während man den anderen Theil in Chlorwasserstoffsäure löst und das Magnesium als Magnesiumpyrophosphat bestimmt (S. 25). (Bunsen.)

Bezeichnet:

A das Gewicht des aus Magnesiumborat, Chlormagnesium und Magnesiumoxyd bestehenden Gemenges,

B das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers,

C das Gewicht des erhaltenen Magnesiumpyrophosphats,

x die gesuchte Menge Borsäure,

so ist:

$$x = A - \frac{Cl - O}{AgCl} . B - \frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7} . C$$

oder $x = A - 0{,}19142 . B - 0{,}36037 . C.$

Zur Bestimmung des Jods in dem zweiten Theil der

wässerigen Lösung lassen sich verschiedene Wege einschlagen. Ist die Menge desselben einigermassen bedeutend, so schlägt man dasselbe als Jodpalladium (PdJ_2) nieder. Man säuert die Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure an und verfährt nach S. 136.

Bei geringen Mengen von Jod sind folgende Methoden zweckmässiger. Man scheidet das Jod, nachdem man die Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat, durch einige Tropfen einer Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder durch rauchende Salpetersäure aus und schüttelt die Flüssigkeit längere Zeit in einem verschliessbaren Glase mit Schwefelkohlenstoff. Ist alles Jod in den Schwefelkohlenstoff übergegangen, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht die Schwefelkohlenstofflösung aus und spült dieselbe in ein kleines Stöpselglas. Man lässt nun tropfenweise und unter jedesmaligem Umschütteln eine sehr verdünnte Auflösung von Natriumthiosulfat hinzufliessen, bis die violette Färbung der Flüssigkeit eben verschwindet. Den Titer des Natriumthiosulfats bestimmt man auf gleiche Weise, indem man wenige Cubikcentimeter Jodlösung von bekanntem Gehalt (etwa $^1/_{100}$ Normallösung mit 1,2653 g Jod im Liter) mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und diese Lösung mit Natriumthiosulfat entfärbt. (Siehe Titrirmethoden.)

Bunsen wendet zur Ausscheidung und gleichzeitigen Bestimmung des Jods Chlorwasser von bekanntem Chlorgehalt an. Zur Bestimmung von geringen Mengen von Jod wird das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Chlorwasser mit der 20fachen Menge und zur Bestimmung grösserer Jodmengen mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Der Titer dieser Flüssigkeit kann auf die Art bestimmt werden, dass man ein abgemessenes Quantum derselben (von dem verdünnten Chlorwasser 100—150 ccm und von dem concentrirteren etwa 40 ccm) in Jodkalium einfliessen lässt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt (S. 100).

Man versetzt nun die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Flüssigkeit mit so viel Chloroform, dass nach dem Schütteln (in einem Stöpselglase) einige Cubikcentimeter des letzteren

ungelöst bleiben und lässt aus der Bürette tropfenweise Chlorwasser hinzufliessen, indem man die Flüssigkeit nach jedesmaligem Zusatz stark umschüttelt. Es wird dies so lange fortgesetzt, bis die violette Farbe des Chloroforms eben verschwunden oder die von ausgeschiedenem Brom hervorgerufene gelbliche Färbung eingetreten ist.

Bei Anwendung von Palladiumnitrat zur Fällung des Jods als Palladiumjodür kann die filtrirte Flüssigkeit auch zur Bestimmung von Brom benutzt werden; es ist jedoch dann nothwendig, vorher das Chlor fast vollständig zu entfernen. Man versetzt mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne und extrahirt den Rückstand wiederholt mit warmem absoluten Alkohol. Die alkoholische Lösung enthält die ganze Menge von Brom (an Kalium oder Natrium gebunden) neben geringen Mengen von Chloralkalien. Der Alkohol wird durch Eindampfen der mit einigen Tropfen Natronlauge versetzten Flüssigkeit entfernt und Chlor und Brom nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat gefällt. Das Brom lässt sich nun leicht aus dem Gewichtsverlust bestimmen, welcher entsteht, wenn man den in einer Kugelröhre gewogenen Niederschlag in einem Strom von Chlorgas erhitzt, bis keine Abnahme des Gewichts mehr erfolgt und alles Brom durch Chlor substituirt ist.

Anstatt das Brom durch Chlor zu verdrängen, kann man auch den gewogenen Silberniederschlag mit Hülfe des galvanischen Stroms reduciren und das ausgeschiedene Silber bestimmen. Zu diesem Zwecke legt man ein Stückchen Platinblech, an welchem ein Platindraht befestigt ist, auf das erstarrte Gemenge der beiden Silberverbindungen, füllt den Tiegel theilweise mit verdünnter Schwefelsäure an und hängt ein zweites Platinblech als positive Electrode in die Schwefelsäure. Verbindet man nun beide Platinelectroden mit einer mässig starken Batterie, so wird der Silberniederschlag leicht reducirt. Das Ende der Reduction erkennt man daran, dass der Boden des Tiegels ausschliesslich mit porösem metallischen Silber bedeckt ist. Man giesst dann die Flüssigkeit ab, wäscht das

Silber durch Decantation aus und bestimmt dessen Gewicht nach vorherigem schwachen Erhitzen mit einer gewöhnlichen Gaslampe.

Das Brom kann ebenfalls in derselben Flüssigkeit mit dem Jod bestimmt werden, wenn das Jod vorher durch reine Untersalpetersäure und Schwefelsäure, ohne Zusatz von Salpetersäure, ausgeschieden wird. Es ist dann das Brom in der vom Schwefelkohlenstoff abgegossenen Flüssigkeit enthalten. Die Bestimmung desselben neben Chlor geschieht wie oben.

Bunsen bedient sich zur Bestimmung des Broms ebenfalls des titrirten Chlorwassers. Zu diesem Zwecke wird die mit Chlorwasserstoffsäure fast neutralisirte dritte Portion der Lösung (siehe oben) in einer weissen Porzellanschale kochend bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, dann mit Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht und nun zu der kochenden Flüssigkeit tropfenweise Chlorwasser aus einer dicht über dem Niveau der Flüssigkeit befindlichen Gay-Lussac-schen Bürette hinzugelassen. Es werden hierdurch sowohl Brom wie Jod ausgeschieden, welche die Flüssigkeit gelb färben und durch anhaltendes Kochen verflüchtigt werden. Sobald also die Flüssigkeit wieder farblos geworden ist, fügt man eine neue Menge von Chlorwasser hinzu und setzt dies fort, bis der nächste Tropfen desselben keine Färbung der Flüssigkeit mehr bewirkt.

Die Quantität von Brom ergibt sich, wenn man von den verbrauchten Cubikcentimeter Chlorwasser die dem Jod entsprechenden Cubikcentimeter in Abzug bringt und den Rest der Cubikcentimeter Chlorwasser auf Brom berechnet.

Ist die ursprüngliche Flüssigkeit von gelösten organischen Substanzen gefärbt, so wird dieselbe auf Zusatz von Natronlange in einer Platinschale abgedampft und der Rückstand im Silbertiegel geglüht.

Bestimmung der Salpetersäure.

Die Bestimmung wird nach S. 260 ausgeführt.

Es lässt sich auch die Bestimmung der Salpetersäure mit

der des Ammoniaks vereinigen. Man benutzt dann den nach der Austreibung des Ammoniaks durch Natron- oder Kalilauge in der Retorte bleibenden Rückstand (siehe weiter unten) und führt die Salpetersäure durch Erwärmen mit Zink in Ammoniak über:

$$KNO_3 + 7\,NaHO + 4\,Zn = (3\,ZnNa_2O_2 + ZnNaKO_2) + 2\,H_2O + NH_3.$$

Der Inhalt der Retorte wird dann noch weiter durch Eindampfen concentrirt, die Zersetzung durch Zinkpulver eingeleitet und das Gasgemisch von Ammoniak und Wasserstoff in einer Vorlage mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. (Siehe S. 90.) (Bunsen wendet statt des Zinkpulvers 4—6 Zink-Eisenspiralen an, welche man durch Umwickeln eines Glasstabes mit aufeinandergelegten Zink- und Eisenstreifen erhält. Dieselben werden vor der Anwendung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gereinigt.) Nach 12 Stunden erhitzt man den Inhalt der Retorte im Wasserbade, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, verdünnt dann mit destillirtem Wasser und setzt das Erhitzen über freiem Feuer fort, bis die Hälfte des Retorteninhaltes überdestillirt ist.

Wie bereits S. 92 angedeutet wurde, kann man das Ammoniak auch in eine abgemessene Menge von Normal-Oxalsäure leiten (wozu sich in diesem Falle $^1/_{100}$ Normalsäure eignet) und die nicht neutralisirte Säure mit Ammoniak oder Natronlauge zurücktitriren. (Siehe Titrirmethoden: Alkalimetrie.)

Bezeichnet in letzterem Falle:

t die Anzahl der zum Versuche angewendeten Cubikcentimeter Oxalsäure,

a das Gewicht der in einem Cubikcentimeter enthaltenen Säure ($C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$),

t_1 die nach der Destillation in der Vorlage enthaltenen Cubikcentimeter nicht neutralisirter Säure,

so enthält das Wasser:

$$\frac{N_2O_5}{C_2H_2O_4 + 2\,H_2O}\,a\,(t - t_1)\text{ g Salpetersäure.}$$

Bestimmung des Ammoniaks.

Man verwendet hierzu 1000—2000 g Wasser, welche vorher in einer Porzellanschale auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bis auf einen geringen Rest concentrirt werden. Im Uebrigen verfährt man wie S. 90 angegeben wurde.

Bestimmung von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Eisen, Mangan, Aluminium, Phosphorsäure und Kieselsäure (organischer Substanz).

Man verdampft etwa 5000 g Wasser[1]) auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einer Platinschale zur Trockne, indem man hierbei die oben angedeuteten Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht lässt. (Siehe Bestimmung der festen Bestandtheile.) Da beim längeren Stehen der Flaschen leicht etwas Calciumcarbonat, bei eisenhaltigen Wassern auch Eisenoxyd ausgeschieden sein kann, so ist es nothwendig, die entleerten Flaschen zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser auszuspülen.

Der vollständig trockene Rückstand, welchen man zur Abscheidung der Kieselsäure bei 120° C. weiter erhitzen kann, wird mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, im Wasserbade schwach erwärmt und in Wasser gelöst. Es bleibt hierbei die Kieselsäure zurück, welche abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht und gewogen wird (S. 143). Ist dieselbe von beigemengten organischen Stoffen gefärbt, so zieht man den Niederschlag vor dem Glühen mit reinem Alkohol und Aether aus. Der beim Verdunsten derselben bleibende Rückstand wird gewogen und als „organische Substanzen" in Rechnung gebracht[2]).

---

[1]) Die Menge des abzudampfenden Wassers richtet sich übrigens nach dem Gehalt an festen Bestandtheilen, so dass man bald mehr, bald weniger Wasser hierzu anwenden kann.

[2]) Ueber die Bestimmung der organischen Substanzen durch Glühen des Abdampfungsrückstandes, siehe S. 268 Anmerkung.

Die Kieselsäure ist durch Erwärmen mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium auf ihre Reinheit zu prüfen (S. 143) und eventuell der zurückbleibende, Spuren von Baryum- oder Strontiumsulfat (Titansäure) enthaltende Rückstand in Lösung zu bringen und der übrigen Flüssigkeit hinzuzufügen.

Das von Kieselsäure erhaltene Filtrat erwärmt man auf Zusatz von Salpetersäure und fällt Aluminium, Eisen und Phosphorsäure (am besten in einer Platinschale) mit Ammoniak. Der Niederschlag (I) wird unvollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei gewöhnlich ein Rest von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt (siehe S. 145), und die Fällung in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak wiederholt. Die Trennung von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure kann nach der Methode von Berzelius bewirkt werden. Man schmilzt den Niederschlag mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von 6 Thln. Natriumcarbonat und $1\,^1/_2$ Thln. Kieselsäure im Platintiegel und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Der wässerige Auszug enthält neben Kieselsäure und überschüssigem Natriumcarbonat sämmtliche Phosphorsäure an Natrium gebunden. Zur Abscheidung der Kieselsäure erwärmt man die Flüssigkeit mit Ammoniumcarbonat und scheidet im Filtrate den Rest derselben durch Eindampfen der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung in einer Platinschale ab. In der wässerigen Lösung des Rückstandes wird die Phosphorsäure, nachdem die geringe Menge Kieselsäure abfiltrirt wurde, mit Chlormagnesiumlösung gefällt (S. 36).

Nach Abscheidung der Phosphorsäure wird der in Wasser unlösliche Theil der erhaltenen Schmelze zur Trennung des Eisens von Aluminium mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt und die Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden. Das erhaltene Filtrat fällt man mit einem Ueberschuss von reiner Kalilauge und verfährt überhaupt nach S. 105.

Die von dem Niederschlage I abfiltrirte Flüssigkeit bringt man in einen Becherkolben von geeigneter Grösse und fällt das Mangan durch Schwefelammonium in geringem Ueberschuss (Niederschlag II). Um eine Ausscheidung von Calcium-

carbonat zu vermeiden, füllt man den Kolben mit ausgekochtem Wasser an und verstopft denselben. Das abfiltrirte Schwefelmangan kann indess immer noch geringe Mengen von Calciumcarbonat enthalten. Man löst es daher in Essigsäure (wobei etwa vorhandenes Zink, Kobalt und Nickel zurückbleiben; S. 231) und wiederholt die Fällung wie vorhin. Das erhaltene Filtrat wird dem Uebrigen hinzugefügt.

Zur Trennung der übrigen Körper wird vorerst die vom Schwefelmangan (Niederschlag II) abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und so lange erwärmt, bis dieselbe nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Der Schwefel wird abfiltrirt und das Filtrat nach Neutralisation durch Ammoniak mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzt. Hat sich das Calciumoxalat abgesetzt, so wird dasselbe abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Lösen in Chlorwasserstoffsäure neuerdings auf Zusatz von Ammoniak und etwas Ammoniumoxalat gefällt (Niederschlag III). Das Calciumoxalat wird durch Glühen in Calciumoxyd übergeführt und gewogen (S. 19).

Bei Gegenwart von Baryum und Strontium gehen dieselben in den Calciumniederschlag über. Derselbe kann ausserdem noch geringe Mengen von Magnesium enthalten. Zur Bestimmung dieser Körper erhitzt man den gewogenen Niederschlag im Platintiegel mit Salpetersäure, bis eine klare Lösung entsteht, und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand enthält Baryum, Calcium etc. als Nitrate. Man erwärmt denselben mit einer möglichst geringen Menge von absolutem Alkohol und filtrirt nach 24stündigem Stehen die unlöslichen Nitrate von Baryum und Strontium ab. Das Filtrat enthält Calcium- und Magnesiumnitrat. Dasselbe wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, nachdem man wieder abgedampft und in Wasser gelöst hat, das Calcium als Calciumoxalat gefällt. Zur Abscheidung des Magnesiums wird die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen entfernt und das Magnesium in der mit Chlorwasser-

stoffsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Rückstandes gefällt (S. 25).

Baryum- und Strontiumnitrat werden auf dem Filter in heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 140° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Um dieselben zu trennen, führt man die Nitrate durch starkes Glühen über dem Gebläse zuerst in Oxyde und dann durch Lösen der letzteren in Chlorwasserstoffsäure in Chloride über. Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wobei Chlorbaryum ungelöst zurückbleibt. Dasselbe wird durch Filtration vom Chlorstrontium getrennt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann auf dem Filter in heissem Wasser gelöst und durch Eindampfen in einem gewogenen Platintiegel auf Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Baryumsulfat übergeführt.

Das in Lösung befindliche Chlorstrontium wird auf gleiche Art in Sulfat übergeführt, nachdem der Alkohol vorher durch Abdampfen entfernt wurde.

Die vom Calciumoxalat (Niederschlag III) abfiltrirte Flüssigkeit enthält Magnesium nebst geringen Mengen von Calcium. Man bringt das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In dieser Auflösung wird das Magnesium als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt (S. 25). Um das im Magnesiumpyrophosphat enthaltene Calcium zu gewinnen, löst man den gewogenen Niederschlag in starker Chlorwasserstoffsäure, fällt mit Ammoniak und löst wieder in Essigsäure. Aus dieser Auflösung wird das Calcium durch Ammoniumoxalat gefällt.

Bestimmung von Kalium und Natrium.

Bei kochsalzreichen Mineralwassern reicht für diese Bestimmung der Inhalt einer oder zweier Flaschen aus, während im anderen Falle ein grösseres Quantum Wasser verarbeitet

werden muss. Dasselbe wird in einer Porzellanschale durch Eindampfen concentrirt und kochend mit einem Ueberschuss von Barytwasser gefällt. Das Filtrat wird in einer Platinschale verdampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und das Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und versetzt die wässerige Lösung des Rückstandes wieder mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Erhält man hierdurch noch einen Niederschlag von Baryumcarbonat, so behandelt man das Filtrat wieder wie vorhin und setzt das Eindampfen und Fällen so lange fort, als durch Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat noch eine Fällung entsteht. Den schliesslich erhaltenen, von Ammoniumsalzen befreiten Rückstand löst man in Wasser und digerirt die Lösung, um die letzten Reste von Magnesium zu fällen, in einer Platinschale 2 Stunden hindurch mit etwas frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Das Filtrat wird in einer Platinschale verdampft und zur Verjagung der geringen Menge von Quecksilberchlorid schwach erhitzt. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, verdampft das Filtrat in einem gewogenen Platintiegel auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne und erhitzt den vollständig trockenen Rückstand in dem gut verschlossenen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth. Kalium und Natrium werden nach S. 85 getrennt.

Die erhaltenen Chloralkalien sind stets noch durch geringe Mengen von Chlormagnesium verunreinigt, ferner enthalten dieselben alles Lithium als Chlorlithium.

Um das Chlormagnesium zu bestimmen, dampft man die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit zur Verjagung des Alkohols im Wasserbade ab und spült den Rückstand in einen langhalsigen Glaskolben. Nachdem man durch Kochen der Flüssigkeit die Luft in dem Kolben verdrängt hat, setzt man denselben mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung und erwärmt. Hierdurch wird sowohl das überschüssig zugefügte Platinchlorid als das in Lösung befindliche Natriumplatinchlorid unter Abscheidung von metallischem Platin zer-

setzt. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt man das Platin ab und fällt in dem Filtrate Magnesium wie gewöhnlich [1]). Das erhaltene Magnesiumpyrophosphat wird auf Chlormagnesium ($MgCl_2$) berechnet und von den gewogenen Chloralkalien abgezogen (Laspeyres).

Zur Bestimmung der Alkalien kann man auch Calcium und Magnesium als Oxalate abscheiden und im Filtrate die Alkalien bestimmen. (Siehe S. 87).

Bestimmung des Lithiums und Nachweisung von Cäsium und Rubidium.

Gewöhnlich enthalten die Mineralwasser nur geringe Mengen von Lithiumverbindungen, so dass man zu deren Bestimmung grössere Mengen von Wasser abdampfen muss. Ist zur Bestimmung von Kalium und Natrium eine bedeutendere Menge Wasser verwandt worden, so kann das Lithium gleichzeitig mit diesen bestimmt werden. Man dampft die von dem ausgeschiedenen metallischen Platin abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ab, extrahirt den Rückstand von Chlornatrium und Chlorlithium mit Aether-Alkohol und verfährt, wie weiter unten angegeben.

Verwendet man zur Lithiumbestimmung eine besondere Menge Wasser, so kann mit dieser gleichzeitig der Nachweis von Rubidium und Cäsium geführt werden. Zur Abscheidung von Baryum, Strontium, Calcium, Eisen, Mangan etc. verfährt man, wie bei der Bestimmung von Brom, Jod, Fluor und Bor (S. 281) angegeben wurde, und verdampft den Inhalt auf Zusatz von Natriumcarbonat zur Trockne. Der erhaltene Rückstand wird wiederholt mit Wasser extrahirt und das Filtrat, nachdem es durch Eindampfen concentrirt und mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert wurde, in der Kälte mit Platinchlorid gefällt. Der erhaltene Niederschlag enthält neben Kaliumplatinchlorid, Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid,

---

[1]) Einfacher ist es, das Platin elektrolytisch zu fällen (siehe das S. 1 Anm. citirte Werk).

während Lithiumplatinchlorid (neben Natriumplatinchlorid) in Lösung bleibt. Die Nachweisung von Rubidium und Cäsium neben Kalium beruht auf der leichteren Lösbarkeit des Kaliumplatinsalzes in Wasser. Der Platinniederschlag wird nach 24stündigem Stehen abfiltrirt und in einer Platinschale 25 bis 30 Mal mit kleinen Quantitäten Wasser ausgekocht; man fügt nur so viel Wasser hinzu, dass der Niederschlag eben damit bedeckt wird. Scheidet sich nach dem Erkalten der decantirten wässerigen Lösungen ein Niederschlag aus, so wird derselbe nochmals in gleicher Weise behandelt, dann mit dem ersten Rückstand vereinigt und spectralanalytisch auf Cäsium und Rubidium untersucht.

Zur Bestimmung des Lithiums zersetzt man vorerst die Platindoppelsalze durch Wasserstoffgas (S. 291) und kocht das Filtrat zur Entfernung von Baryum, Strontium etc. mit Barytwasser. Der Ueberschuss von Baryum, sowie noch Reste von Calcium etc. werden in der filtrirten Flüssigkeit durch Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat ausgeschieden, dann das Filtrat in einer Platinschale verdampft und der Rückstand zur Verjagung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Man löst den Rückstand in Wasser und säuert die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure an. Bei kochsalzreichen Mineralwassern empfiehlt es sich, das Chlornatrium vor dem Extrahiren mit Aether-Alkohol möglichst zu entfernen. Man concentrirt die saure Flüssigkeit durch Eindampfen, bringt das auskrystallisirte Chlornatrium auf einen Trichter, wäscht dasselbe mit kaltem Wasser mehrmals aus nnd behandelt die Mutterlauge noch einmal auf gleiche Art (Bunsen). Schliesslich wird die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, längere Zeit über freiem Feuer zur Entfernung des Wassers erhitzt und dann wiederholt mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether ausgezogen. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis eine kleine Probe des Filtrats keine Flammenreaction auf Lithium mehr zeigt. Man verdunstet dann die alkoholische Lösung im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser und prüft mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, ob noch eine

Fällung von Calciumcarbonat etc. entsteht. Ist letzteres der Fall, so muss das Filtrat verdampft und die wässerige Lösung des geglühten Rückstandes nochmals mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt werden. Den schliesslich erhaltenen Rückstand löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und behandelt den scharf getrockneten Rückstand der abgedampften Lösung mit Aether-Alkohol. Die hierbei etwa noch zurückbleibende geringe Menge von Chlornatrium wird abfiltrirt und das Lithium in dem Filtrate nach S. 121 bestimmt.

Qualitative Nachweisung von Kupfer, Wismuth, Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Kobalt, Nickel, Zink, Baryum, Strontium und Titan.

Diese Körper sind in solch' minimaler Menge in den Mineralwassern enthalten, dass zur Nachweisung derselben in den meisten Fällen selbst grössere Quantitäten von Wasser kaum genügen würden. Hierzu ist aber der an der Quelle gesammelte Absatz oder Sinter sehr geeignet, welcher durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von dem anhängenden Mineralwasser vollständig gereinigt wird. Zur Nachweisung von Arsen, Antimon und Zinn schmilzt man einen Theil desselben mit dem doppelten Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Salpeter, verdampft die wässerige Lösung der Schmelze auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne und sättigt die heisse wässerige Lösung des Rückstandes mit Schwefelwasserstoffgas. Durch Behandeln des Niederschlages mit Schwefelnatrium oder -kalium gehen die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn in Lösung und werden nach Zusatz einer verdünnten Säure wieder als solche ausgeschieden. Die fernere Nachweisung geschieht am sichersten durch Flammenreactionen [1]).

Zur Nachweisung der übrigen vorhandenen Metalle digerirt man einen anderen Theil des Quellenabsatzes mit Chlor-

---

[1]) Siehe meine Qualitative Analyse: Bunsen'sche Flammenreactionen.

wasserstoffsäure und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas gefällt und der Niederschlag zur Zerstörung der mitgefällten organischen Substanzen mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn neutralisirt man die Flüssigkeit mit Kalilauge und digerirt mit Schwefelnatrium. Die rückständigen Sulfüre werden in Salpetersäure gelöst und zur Fällung des Bleis mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft. Kupfer und Wismuth finden sich in dem vom Bleisulfat erhaltenen Filtrat und werden durch Ammoniumcarbonat getrennt. Die erhaltenen Niederschläge sind nach dem Verfahren von Bunsen durch Reduction am Kohlenstäbchen näher zu prüfen [1]).

Das von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage erhaltene Filtrat enthält Mangan, Kobalt, Nickel etc.; dasselbe wird mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und der Niederschlag wie gewöhnlich untersucht [2]). Bei der Untersuchung eisenreicher Sinter empfiehlt Bunsen, zur Nachweisung von Kobalt und Nickel, die von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Natriumcarbonat zu neutralisiren und mit frisch gefälltem Schwefelmangan zu kochen. Kobalt und Nickel gehen in den Niederschlag über und werden durch Behandeln desselben mit Essigsäure von dem Schwefelmangan getrennt.

Baryum, Strontium und Titan sind in dem in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Theil des Sinters nach dem gewöhnlichen Verfahren zu suchen. Die rückständige Kieselsäure wird nach S. 107 auf einen Gehalt an Titan geprüft.

Aschen.

Bestandtheile: Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Kieselsäure, Kohlen-

---

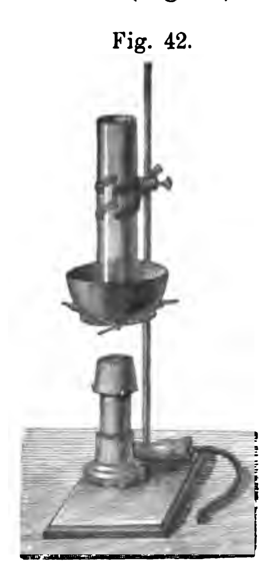
[1]) Siehe meine Qualitative Analyse: Bunsen'sche Flammenreactionen.

[2]) Ibid.

säure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Zur Herstellung der Asche können die bei 100° C. getrockneten Pflanzentheile, Samenkörner, Früchte etc., entweder in einer Muffel oder in einer grösseren Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert werden. Die letztere Methode ist für alle Fälle anwendbar, wenn man nach dem Vorschlag von F. Schulze den Luftzug durch einen Lampencylinder vermehrt, welchen man ein wenig in die Platinschale einsenkt (Fig. 42). Die Einäscherung gelingt schon bei ganz schwacher Rothglühhitze und ist hierbei keine Verflüchtigung der Alkalien etc. zu befürchten. Bleibt das Gewicht der Schale constant, so wird die Asche fein gepulvert und in einem Stöpselglas aufbewahrt.

Fig. 42.



Ungefähr 10 g der Asche werden in einem gut verschliessbaren Glascylinder von etwa 300 ccm Inhalt mit ungefähr 20 ccm Wasser übergossen und der Cylinder mit Kohlensäuregas gefüllt. Man schüttelt dann den Inhalt des verschlossenen Cylinders tüchtig um, füllt wiederum mit Kohlensäure und wiederholt das Schütteln und Einleiten von Kohlensäure so lange, bis die Flüssigkeit vollständig gesättigt ist. Dann wird der ganze Inhalt des Cylinders in eine Schale gespült, im Wasserbade verdampft und der Rückstand einige Zeit auf 160° C. erhitzt. Hat sich an den Wänden des Cylinders krystallinisches Calciumcarbonat ausgeschieden, welches sich durch Schütteln mit Wasser nicht entfernen lässt, so bringt man neuerdings eine kleine Quantität Wasser in den Cylinder und führt durch Sättigen mit Kohlensäure das Calciumcarbonat in lösliches Calciumhydrocarbonat über. Der getrocknete Rückstand wird mit Wasser zur vollständigen Entfernung der Alkalisalze extrahirt, das Unlösliche auf ein bei 100° C. ge-

trocknetes und gewogenes Filter gebracht und das Filtrat wieder durch Eindampfen concentrirt. Es wird hierdurch gewöhnlich etwas Calciumsulfat ausgeschieden, welches ebenfalls auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und vorerst aufgehoben wird. Die vom Gyps abgelaufene Flüssigkeit fängt man am Besten in einem gewogenen Tropfkolben auf, indem man Sorge trägt, dass keine Tropfen an den Wänden des Gefässes verspritzen und auch die Trichterspitze die filtrirte Flüssigkeit nicht berührt (Bunsen).

Der wässerige Auszug der Aschen enthält neben geringen Mengen von Phosphaten die Alkalicarbonate und Sulfate, sowie die Chlormetalle; der Rückstand enthält vorzüglich neben Kieselsäure die Erdcarbonate und Phosphate, sowie Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxydul (Manganoxyduloxyd).

Man theilt den wässerigen Auszug der Asche sofort nach Beendigung der Filtration (nachdem der Inhalt gehörig gemischt wurde) in 5 gewogene Portionen und bestimmt in der ersten Portion das Chlor, indem man die Flüssigkeit mit Silbernitrat, dann mit Salpetersäure versetzt und erhitzt (siehe S. 24).

Die zweite abgewogene Menge dient zur Bestimmung der Schwefelsäure, welche in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Flüssigkeit als Baryumsulfat gefällt wird.

Zur Bestimmung der Alkalien kocht man die dritte Portion mit Barytwasser und verfährt überhaupt wie S. 290 ausführlich angegeben wurde.

Die vierte Portion wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Zersetzung der Carbonate gekocht, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und der entstandene Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure gelöst. Aus dieser Flüssigkeit fällt man etwa vorhandene geringe Mengen von Calcium mit Ammoniumoxalat, macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch und fällt aus der von Ammonium-Magnesiumphosphat abfiltrirten Flüssigkeit den Rest der Phosphorsäure mit Chlormagnesiumlösung (S. 36).

Ist keine Phosphorsäure vorhanden, so geschieht die Trennung von Calcium und Magnesium wie gewöhnlich.

Die Kohlensäure wird in der 5. Portion entweder durch directe Wägung (S. 42) oder aus dem Gewichtsverlust bestimmt.

Zur Analyse des in Wasser unlöslichen gewogenen Rückstandes der Asche werden, nachdem derselbe in einer Achatreibschale gehörig gemischt wurde, etwa 2 g mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure übergossen [1]) und im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung digerirt. Man verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure und filtrirt die Kieselsäure ab. Das Filtrat bringt man auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem abgemessenen (oder wenn man das Filtrat gewogen hat, in einem gewogenen) Theil die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (S. 37).

Einen anderen Theil oder den ganzen Rest versetzt man, nachdem der Ueberschuss von Salpetersäure durch Abdampfen entfernt wurde, mit einer zur Fällung der Phosphorsäure hinreichenden Menge von Bleiessig und entfernt im Filtrate den Ueberschuss des letzteren durch Schwefelwasserstoff. In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Schwefelwasserstoffgas durch Kochen entfernt, das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt und Thonerde und Eisenoxyd in der kochenden Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. Es ist zweckmässig, den filtrirten und unvollständig ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Eisenoxyd und Thonerde können nach dem S. 105 angegebenen Verfahren getrennt werden. Der Niederschlag kann, wenn die Fällung der Phosphorsäure durch Bleiessig in zu saurer Flüssigkeit bewirkt wurde, noch Phosphorsäure enthalten.

In dem vom Ammoniakniederschlage erhaltenen Filtrat wird das Mangan durch wenige Tropfen Schwefelammonium gefällt und, nachdem der Ueberschuss des letzteren in der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wurde, Calcium und Magnesium wie gewöhnlich getrennt (S. 103).

---

[1]) Die salpetrige Säure wird zur Auflösung des Manganoxyduloxyds hinzugefügt.

Anstatt das von Kieselsäure erhaltene Filtrat in getrennten Portionen zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Oxyde zu behandeln, kann bei Anwendung der Methode von Reissig mit der Bestimmung der ersteren gleichzeitig die Trennung von den Oxyden bewirkt werden. Man versetzt dann die Flüssigkeit mit einer gewogenen Menge reinen Zinns (etwa 2—3 g) und rauchender Salpetersäure und digerirt, bis keine Oxydation mehr stattfindet. Hat sich der aus Zinnphosphat und Zinnoxyd bestehende Niederschlag vollkommen abgesetzt, so wird die klare Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter vollständig ausgewaschen und in einer Platinschale mit möglichst wenig concentrirter Kalilauge digerirt [1]). Man verdünnt die alkalische Flüssigkeit, welche neben Kaliumphosphat Kaliumstannat enthält, in einem gewogenen Literkolben mit etwa 900 ccm heissen Wassers und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas. Scheidet sich hierbei ein Niederschlag von Schwefeleisen aus, so wird derselbe abfiltrirt, das Filtrat wieder in den gewogenen Kolben gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Man füllt jetzt den Kolben bis zur Marke und bestimmt dessen Gewicht. Nach vollständigem Absitzen des Zinnsulfids, etwa nach 12 Stunden, filtrirt man ungefähr $^2/_3$ der klaren Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in einen gewogenen Kolben ab und wiegt letzteren zurück. Das gewogene Filtrat wird zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt, zu welchem Zwecke die Flüssigkeit durch Eindampfen stark concentrirt und nach der Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Chlormagnesiumlösung gefällt wird (S. 36).

Um das Gewichtsverhältniss der zur Bestimmung der Phosphorsäure verwandten Flüssigkeit zur Gesammtmenge zu erfahren, braucht man nur die dem angewandten metallischen Zinn entsprechende Menge von Zinnsulfid von dem Gesammtgewicht des Kolbeninhaltes abzuziehen.

Eisenoxyd, Thonerde etc. befinden sich in dem von

---

[1]) Ein Ueberschuss von Kali ist sorgfältig zu vermeiden, da hierdurch ein Niederschlag ausgeschieden werden kann.

Zinnphosphat und Zinnoxyd erhaltenen Filtrat. Man leitet zuerst zur Entfernung der im angewandten Zinn enthalten gewesenen Verunreinigungen (gewöhnlich Kupfer) einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit und verfährt mit dem Filtrat, wie oben angegeben wurde (Oxydation mit Salpetersäure, Fällen mit Ammoniak etc.).

Zur Bestimmung der Kohlensäure, Kieselsäure und Schwefelsäure wird eine neue Menge des in Wasser unlöslichen Theils der Asche abgewogen. Die Kohlensäure kann durch directe Wägung oder aus der Differenz bestimmt werden (S. 42 oder S. 319). Nach erfolgter Zersetzung wird der Inhalt des Kölbchens in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden (S. 142) und in dem von Kieselsäure erhaltenen Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Guano.

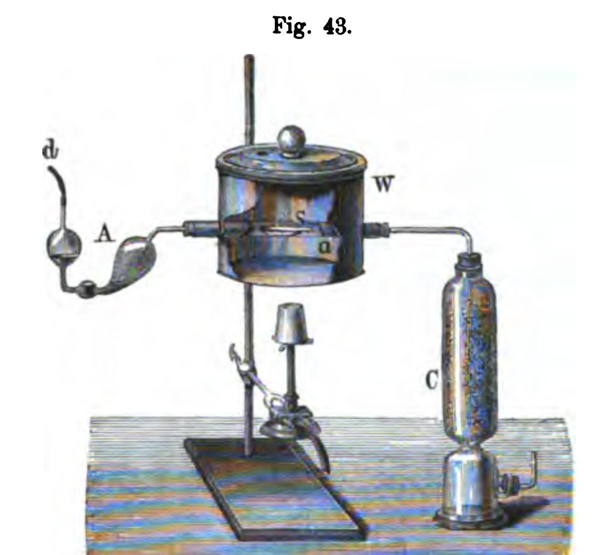
Bestimmung des Wassers.

Da Guano durch Trocknen bei 100° C. oder 120° C. ausser Wasser einen Theil des Ammoniaks verliert, so lässt sich das Wasser nicht aus dem Gewichtsverlust der getrockneten Probe bestimmen, sondern es muss das sich verflüchtigende Ammoniak ebenfalls bestimmt und in Abzug gebracht werden. Hierzu hat Stohmann einen besonderen Apparat construirt, dessen Einrichtung sich aus Fig. 43 ergibt.

W ist ein Wasserbad, in welches die Messingröhre *a* eingelöthet ist und die zur Aufnahme des den Guano enthaltenden Schiffchens *s* dient. Mit *a* ist einerseits die mit Chlorcalcium gefüllte Flasche *C* und andererseits das zur Aufnahme des Ammoniaks dienende birnförmige Rohr *A* verbunden. Letzteres enthält ein abgemessenes Volumen Oxalsäure oder Schwefelsäure von bekanntem Gehalt (etwa 10 ccm enthaltend 0,6285 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ oder 0,4891 g H_2SO_4, entsprechend 0,170 g Ammoniak). Man wägt nun eine Quantität des gepulverten Guanos im Schiffchen *s* ab (5—10 g), schiebt dieses

in die Röhre *a*, verbindet letztere mit *C* und *A* und erhitzt das in *W* befindliche Wasser zum Sieden, indem man gleichzeitig bei *d* einen langsamen Luftstrom durch den Apparat hindurchzieht. Sobald das Gewicht des Schiffchens constant

Fig. 43.



bleibt, titrirt man die nicht neutralisirte Oxalsäure oder Schwefelsäure mit Natronlauge oder Ammoniak zurück und bringt die berechnete Quantität Ammoniak von dem gefundenen Gewichtsverlust des Schiffchens in Abzug.

Bestimmung der nicht flüchtigen (fixen) Bestandtheile im Ganzen.

Man verfährt hierzu, wie bei der Analyse der Aschen (S. 296) angegeben wurde, und erhitzt den bei der Wasserbestimmung erhaltenen Rückstand in einer Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur bis zum constanten Gewicht. Da etwa vorhandene Erdcarbonate je nach der Temperatur einen Theil ihrer Kohlensäure verlieren können, so ist es nöthig, den geglühten Rückstand mit Ammoniumcarbonat zu

befeuchten und nach schwachem Erhitzen nochmals zu wägen. Die erhaltene Asche wird behufs Bestimmung der Einzelbestandtheile in einem gut verschliessbaren Glase aufbewahrt.

Bestimmung der nicht flüchtigen Bestandtheile im Einzelnen.

Gewöhnlich handelt es sich hier nur um Bestimmung von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk und Alkalien. Was die Bestimmung der Phosphorsäure[1]) anbelangt, so wurde diese gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass ein abgewogener Theil der erhaltenen Asche längere Zeit mit Salpetersäure digerirt und in dieser Lösung die Phosphorsäure gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt wurde. Gilbert hat nachgewiesen, dass durch Digeriren der Asche mit Salpetersäure die durch Glühen gebildete Pyrophosphorsäure nicht vollständig in die gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt wird und mithin die als Calciumpyrophosphat im Rückstand bleibende Phosphorsäure sich der Bestimmung entzieht. Die Ueberführung gelingt indess leicht und vollständig, wenn man den eingeäscherten Guano mit dem 4fachen Gewichte eines fein gepulverten Gemisches von 2 Thln. Soda und 1 Thl. Kaliumchlorat[2]) in einem Platintiegel schmilzt. Das Schmelzen, welches anfänglich bei schwacher Rothglühhitze geschieht, wird so lange fortgesetzt, bis der Tiegelinhalt weiss geworden ist und dann die Hitze noch etwa eine 1/4 Stunde bis zur starken Rothgluth verstärkt. Den noch flüssigen Tiegelinhalt giesst man in eine Platinschale aus, digerirt einige Zeit im Wasserbade auf Zusatz von Wasser und fügt schliesslich Salpetersäure bis zur sauren Reaction hinzu. Bei Gegenwart von Kieselsäure wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure gelöst. In der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit kann

[1]) Handelt es sich um besondere Bestimmung der in Wasser unlöslichen Phosphorsäure, so verfährt man hierzu nach S. 292.

[2]) Das Kaliumchlorat kann auch durch Salpeter ersetzt werden; letzterer ist bei der Analyse von Producten, welche eine schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle hinterlassen, dem ersteren vorzuziehen.

die Phosphorsäure gewichts- oder maassanalytisch bestimmt werden. Der gewichtsanalytischen Bestimmung geht die Fällung mit Ammoniummolybdat vorher und verfährt man hierbei genau nach S. 37. Zur Ueberführung der salpetersauren Lösung in eine essigsaure, behufs maassanalytischer Bestimmung der Phosphorsäure, versetzt man mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und löst den erhaltenen Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure. Bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde bleibt in Essigsäure unlösliches Eisen- oder Aluminiumphosphat [$Fe_2(PO_4)_2$ oder $Al_2(PO_4)_2$] zurück. Ist der Niederschlag reines Eisen- oder Aluminiumphosphat, so wird derselbe abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und die in demselben enthaltene Phosphorsäure berechnet. Besteht aber der Niederschlag aus einem Gemisch beider Verbindungen, so muss, wenn die Menge desselben einigermassen erheblich ist und es auf genaue Bestimmung der Phosphorsäure ankommt, letztere nach dem S. 298 angegebenen Verfahren von Eisen und Aluminium getrennt werden. Im Uebrigen verfährt man mit dem Filtrate nach S. 131.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure digerirt man eine zweite Probe der Asche wiederholt mit Salpetersäure, bringt die Lösung im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fällt die Schwefelsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum.

Calcium wird zweckmässig in der salpetersauren Lösung einer 3. Portion der Asche durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Calciumsulfat bestimmt (S. 81).

Die Alkalien werden in der von Salpetersäure möglichst befreiten Lösung einer 4. Portion nach vorherigem Kochen mit Barytwasser und Behandeln des Filtrats mit Ammoniumcarbonat etc. bestimmt (S. 290).

Bei der vollständigen Analyse der fixen Bestandtheile können sämmtliche vorhandene Körper mit Ausnahme der Alkalien in derselben Lösung bestimmt werden. Man schmilzt, wie oben angegeben, mit Soda und Kaliumchlorat und bringt

die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen. Ist der Gehalt an Calciumsulfat im Guano einigermaassen bedeutend, so hält die rückständige Kieselsäure hartnäckig einen Theil desselben zurück. Es ist dann ein wiederholtes Digeriren der Kieselsäure mit kleinen Mengen verdünnter Salpetersäure unbedingt erforderlich.

Phosphorsäure und Schwefelsäure werden dann gesondert in einem abgemessenen Theil der Lösung wie gewöhnlich bestimmt. Das erhaltene Baryumsulfat muss, ehe dasselbe auf das Filter gebracht wird, mehrmals mit Wasser ausgekocht und nach dem Glühen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure extrahirt werden.

Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wird in einer 2. Portion der Lösung die Phosphorsäure mit Zinn abgeschieden und überhaupt nach der S. 132 angegebenen Methode verfahren.

Bestimmung der in Wasser löslichen und in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

Man verwendet hierzu ungefähr 10 g des nicht getrockneten Guanos, übergiesst denselben in einem Kolben mit circa 200 ccm Wasser, schüttelt einige Male um und filtrirt den Rückstand sofort auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter. Das Unlösliche wird (am Besten mit Anwendung einer Wasserluftpumpe) mit geringen Quantitäten Wasser vollständig ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Durch Einäschern des Rückstandes (S. 296) erhält man den Gehalt an fixen Bestandtheilen. Die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile ergibt sich aus der Differenz. Soll der Gesammt- oder Einzelgehalt an nicht flüchtigen Bestandtheilen in der wässerigen Lösung bestimmt werden, so verdampft man das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne und glüht wie vorhin.

Die Einzelbestimmung der in Wasser löslichen, sowie der unlöslichen Bestandtheile wird genau wie oben ausgeführt.

Bestimmung der Kohlensäure.

Manche Guanos enthalten Carbonate in grösserer oder geringerer Menge; in diesem Falle kann die Kohlensäure nach S. 42 oder S. 319 bestimmt werden.

Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs.

Man benutzt hierzu eine vorher bei 100° C. getrocknete Probe der Substanz und bestimmt den Kohlenstoff entweder durch Glühen im Sauerstoffstrome (siehe organische Analyse) oder durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure (S. 248). Da bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Kupferoxyd Stickstoffoxydgas auftritt, so schiebt man eine Kupferdrahtnetzrolle in den vorderen Theil der Röhre ein (a. a. O.). Bei der Anwendung des ersteren Verfahrens ist es ferner nöthig, da die Aschenbestandtheile leicht Kohlensäure zurückhalten, den Guano vor der Verbrennung mit Borsäure, Antimonoxyd oder Kupferphosphat (welche die Kohlensäure vollständig austreiben) zu mischen. Wendet man zur Oxydation des Kohlenstoffs anstatt Kupferoxyd ein Gemenge von 9 Thln. Bleichromat und 1 Thl. Kaliumbichromat an, so gelingt zwar das Austreiben der Kohlensäure auch ohne Zusatz von Borsäure etc.; es wird indess in diesem Falle die Bildung von salpetriger Säure noch mehr erleichtert.

Enthält der Guano an und für sich Kohlensäure, so ist diese selbstverständlich von der durch Verbrennung gebildeten Kohlensäure abzuziehen.

Bestimmung der Salpetersäure.

Man extrahirt eine gewogene Menge des Düngers mit kaltem Wasser, versetzt das Filtrat mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction, filtrirt den entstandenen Niederschlag nach einigem Stehen ab und verwendet einen Theil des Filtrats zur Bestimmung der Salpetersäure nach S. 260 oder S. 286.

Bei Anwendung der weiter unten beschriebenen Methode zur Bestimmung des Ammoniaks (durch Kochen mit Magnesiumoxyd) kann mit dieser auch gleichzeitig die der Salpetersäure verbunden werden. Man verfährt dann, wie S. 308 angegeben wurde.

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.

Man extrahirt eine neue Probe des nicht vorher getrockneten Guanos mit ganz verdünnter Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur und bestimmt im Filtrate die Chlorwasserstoffsäure durch Fällen mit Silbernitrat.

Bestimmung der Oxalsäure.

Die Methode selbst basirt auf derselben Grundlage wie die Werthbestimmung des Braunsteins (S. 116); 2 Moleküle Kohlensäure entsprechen 1 Molekül Oxalsäure ($C_2H_2O_4$). Man mischt den Guano mit einer überschüssigen Menge von reinem Braunstein und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die Resultate fallen entschieden genauer aus, wenn man die gebildete Kohlensäure nicht aus dem Gewichtsverlust, sondern nach S. 42 durch directe Wägung bestimmt. Enthält der Guano Carbonate, so übergiesst man vor dem Zusatz von Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure, treibt die Kohlensäure durch Erwärmen aus, neutralisirt die Säure mit kohlensäurefreier Natronlauge, mengt mit Braunstein und verfährt wie vorhin.

Bestimmung der Harnsäure.

Die Harnsäure geht durch gelindes Erwärmen des Guanos mit ganz verdünnter Natronlauge in Lösung. Man concentrirt das Filtrat durch Eindampfen und säuert dasselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an. Nach 24stündigem Stehen wird die ausgeschiedene Harnsäure auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit möglichst kleinen Mengen Wasser ausgewaschen (am Besten mit An-

wendung der Wasserluftpumpe) und bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Bestimmung des Stickstoffs im Ganzen.

Ueber die Methode der Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung desselben in Ammoniak und über die absolute Bestimmung des Stickstoffs ist in dem Capitel „Organische Analyse“ das Nöthige mitgetheilt.

Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl [1]).

Das Princip der Methode besteht darin, die stickstoffhaltige Substanz mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen und in der erhaltenen Lösung sämmtlichen Stickstoff mittelst überschüssigen Kaliumpermanganats in Ammoniak bezw. in Ammoniumsulfat überzuführen. Zur Ausführung der Methode wird die zu untersuchende Substanz in einer circa 100 ccm fassenden enghalsigen Kochflasche mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und eine kleine Menge Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt. Man erhitzt jetzt den Inhalt der schräg gestellten Flasche bis nahe dem Siedepunkte der Schwefelsäure und setzt das Erhitzen etwa 2 Stunden lang fort. Die noch heisse Lösung wird mit Kaliumpermanganat oxydirt, zu welchem Zwecke man das trockene Salz nach und nach in kleinen Portionen zugibt. Die dunkle Flüssigkeit wird hierdurch heller und bei weiterem Zusatz von Permanganat schliesslich blaugrün. Das Eintreten der letzteren Farbennuance kann als das Ende der Oxydation angesehen werden. Man digerirt nun noch den Inhalt der Flasche 5—10 Minuten lang in gelinder Wärme, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und bestimmt das Ammoniak nach S. 91. Um ein Stossen der Flüssigkeit bei der Destillation zu vermeiden, bringt man vor dem Einfüllen der Kalilauge einige Zinkspähne in die Flüssigkeit.

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **22.** 366.

Bestimmung des Ammoniaks im Ganzen.

Der Ammoniakgehalt des Guanos lässt sich nicht auf die Art bestimmen, dass man eine gewogene Quantität desselben mit Natron- oder Kalilauge destillirt, indem hierdurch auch die im Guano enthaltenen Proteïnsubstanzen unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt werden. Die letztere Zersetzung tritt indess nicht ein, wenn man die Kalilauge durch Calciumhydroxyd (Kalkmilch) oder durch gebrannte Magnesia ersetzt. Was die Anwendung der Kalkmilch anbelangt, so hat Schlösing, von welchem diese Methode herrührt, gefunden, dass die Austreibung des Ammoniaks auch dann eine ganz vollständige ist, wenn man die Kalkmilch in der Kälte auf die zu zersetzende Verbindung einwirken lässt. Die Zersetzung selbst nimmt man entweder unter der gut aufgeschliffenen Glocke eines Exsiccators oder unter einem mit Quecksilber abgesperrten Becherglase vor. Zur Absorption des Ammoniaks bedient man sich der verdünnten Chlorwasserstoffsäure oder der titrirten Oxal- oder Schwefelsäure und stellt das die Säure enthaltende Gefäss mit Hülfe eines gläsernen Dreifusses oder Triangels direct über die mit Guano und überschüssiger Kalkmilch gefüllte Schale. Um einem Verlust an Ammoniak vorzubeugen, ist es rathsam, die Kalkmilch erst dann zu der abgewogenen Guanoprobe hinzuzufügen, wenn alles zur Absorption des Ammoniaks vorbereitet ist, und dann rasch die Glocke oder das Becherglas aufzusetzen. Nach 48stündigem Stehen ist die Zersetzung vollständig; man überzeugt sich hiervon leicht durch angefeuchtetes rothes Lackmuspapier, welches unter der Glocke seine Farbe nicht verändern darf.

Bei Anwendung der gebrannten Magnesia (Methode von Boussingault) zur Zersetzung der im Guano enthaltenen Ammoniumverbindungen ist es nothwendig, das Gemenge zum Kochen zu erhitzen; man verfährt dann ähnlich, wie bei der Bestimmung des Ammoniaks durch Kochen mit Natronlauge angegeben wurde (S. 90).

Superphosphat [1]).

Die Superphosphate enthalten neben unzersetztem Calciumphosphat variirende Mengen von Calciumsulfat, Chlorcalcium, Eisenphosphat, freie Phosphorsäure, Wasser und gewöhnlich noch Sand, Kohle und stickstoffhaltige organische Materien.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Werthbestimmung dieser Producte nur um Bestimmung der löslichen, ferner der sogenannten zurückgegangenen [2]) und der nicht aufgeschlossenen (rohen) Phosphorsäure.

Was die vollständige Analyse der Superphosphate anbelangt, so verfährt man hierbei ähnlich, wie bei dem vorhergehenden Beispiel angegeben wurde. Man ermittelt zuerst in einer Probe den Wassergehalt durch Trocknen bei 160 bis 180 ° C. bis zum constanten Gewicht.

Zur Bestimmung der in Wasser löslichen und der in Wasser unlöslichen Bestandtheile zerreibt man etwa 10 g des nicht getrockneten Präparates in einem Porzellanmörser auf Zusatz von kaltem destillirtem Wasser, bis die Masse vollständig zertheilt ist, filtrirt und setzt das Ausziehen des Rückstandes mit kleinen Mengen von Wasser auf dem Filter (am Besten mit Anwendung der Wasserluftpumpe) so lange fort, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigt. Der Rück-

---

[1]) Ueber die Analyse von Superphosphat siehe auch Mohr-Classen, Titrirmethode, 6. Auflage.

[2]) Der Gehalt an in Wasser löslicher Phosphorsäure der Superphosphate nimmt nach und nach ab, was man als Zurückgehen der Phosphorsäure bezeichnet hat. Es soll hierbei folgende Zersetzung stattfinden: $Ca_3(PO_4)_2 + CaH_4(PO_4)_2 = 4\,CaHPO_4$.

Nach den Ermittelungen von Post besteht der Prozess des Zurückgehens darin, dass die freie Phosphorsäure des Superphosphats in Reaction tritt mit dem Eisenoxyd und der Thonerde und mit noch unaufgeschlossenem dreibasischem Calciumphosphat. Es werden hierbei citratlösliches Eisenphosphat und Aluminiumphosphat, sowie wasserlösliches Calciumphosphat gebildet. In dem Maasse als die freie Phosphorsäure abnimmt, scheiden sich Phosphate von Eisen, Aluminium und Calcium aus der Gruppe der die wasserlösliche Phosphorsäure bildenden phosphorsauren Salze ab.

stand wird zur weiteren Untersuchung aufgehoben, die filtrirte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 ccm) gebracht und 4 abgemessene oder abgewogene Portionen zur Bestimmung der organischen Substanzen und Alkalien. der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und der alkalischen Erden benutzt.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen und Alkalien verdampft man die erste Portion in einer Platinschale zur Trockne, fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaction hinzu, dampft ein, bestimmt das Gewicht des bei 180° C. getrockneten Rückstandes und glüht nach dem S. 301 angegebenen Verfahren. Die Menge der organischen Materien ergibt sich aus der Gewichtsdifferenz. Der geglühte Rückstand wird zur Abscheidung von Calcium, Magnesium etc. nochmals mit Barytwasser gekocht und in dem Filtrate werden die Alkalien nach S. 291 bestimmt.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden in der zweiten und dritten Portion der Lösung wie gewöhnlich bestimmt. Ist der wässerige Auszug stark von gelösten organischen Substanzen gefärbt, so müssen letztere behufs Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. Man verdampft dann auf Zusatz von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat in einer Platinschale zur Trockne, schmilzt und bestimmt die Chlorwasserstoffsäure in dem wässerigen Auszuge der Schmelze.

Phosphorsäure und alkalische Erden können in derselben (vierten) Portion bestimmt werden. Man verdampft die Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonat zur Trockne, glüht und schmilzt den Rückstand mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat (S. 302). Die salpetersaure Lösung der Schmelze wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure versetzt [1]) und die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem aliquoten Theil bestimmt man die Phosphorsäure gewichts- oder maassanalytisch, den anderen Theil der essigsauren Lösung versetzt man zuerst mit Ammonium-

---

[1]) Bleibt nach dem Ansäuern Eisen- oder Aluminiumphosphat ungelöst zurück, so wird deren Menge besonders ermittelt (S. 303).

oxalat und fällt in der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit Magnesium mit Ammoniak und Phosphorsalz (S. 25).

Die weitere Behandlung des in Wasser unlöslichen Theils des Superphosphats ergibt sich aus dem S. 304 Gesagten. Man bestimmt zuerst dessen Gewicht, indem man den getrockneten Rückstand sammt Filterasche bei 180° C. bis zum constanten Gewichte trocknet, und erfährt den Gehalt an organischen Materien aus dem Glühverlust. Die rückständigen fixen Bestandtheile werden mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen, wobei man überhaupt nach S. 302 verfährt.

Stickstoff und Ammoniak werden, wie bei der Analyse des Guanos angegeben wurde, bestimmt.

Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure.

Die Methode ergibt sich aus dem Vorhergehenden. Zur Extraction der löslichen Phosphorsäure dienen vorzüglich zwei verschiedene Verfahren, die Digestions- und die Auswaschmethode. Die erstere besteht darin, dass man eine Quantität des Superphosphates (circa 10 g) mit kaltem destillirten Wasser (500 ccm) nach und nach unter Umschütteln übergiesst und die Flüssigkeit nach zweistündigem Stehen abfiltrirt. Diese Methode kann je nachdem man kürzere oder längere Zeit die Digestion mit Wasser fortsetzt, verschiedene Resultate geben. Enthält das Superphosphat einigermaassen bedeutende Mengen von Eisenoxyd oder Thonerde, so ist das Verfahren überhaupt nicht anwendbar, indem sich das in den Superphosphaten enthaltene lösliche Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat allmälig mit Wasser zersetzt und als unlösliches dreibasisches Eisen- oder Aluminiumphosphat ausgeschieden wird (Rümpler). Die Resultate fallen also in diesem Falle überhaupt zu niedrig aus.

Die Auswaschmethode wurde bereits oben beschrieben (Bestimmung der in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile des Superphosphats); sie gibt jedenfalls die richtigsten Resultate.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure befolgt man zweckmässig das S. 302 angegebene Verfahren (Eindampfen mit Natriumcarbonat und Schmelzen des geglühten Rückstandes mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat) und fällt dieselbe in der salpetersauren Lösung der Schmelze entweder mit Ammoniummolybdat oder titrirt mit Uranlösung.

Nach den Versuchen von Drewsen[1]) kann man auch die Fällung der Phosphorsäure direct vornehmen, wenn man die Lösung vorher längere Zeit mit Salpetersäure kocht und dann mit Ammoniummolybdat fällt.

Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.

Es wird hierzu der durch Auslaugen mit kaltem Wasser von der löslichen Phosphorsäure befreite Rückstand benutzt. Fresenius fand, dass, wenn man diesen Rückstand mit einer Auflösung von Ammoniumcitrat (citronensaurem Ammoniak) vom spec. Gewicht 1,09[2]) behandelt, nur das saure Calciumphosphat $CaHPO_4$ gelöst wird, während das in dem Superphosphat unzersetzt enthaltene Calciumphosphat fast vollständig ungelöst zurückbleibt. Man spritzt den nach dem Auslaugen von 2 g Superphosphat mit Wasser erhaltenen Rückstand mit einer 100 ccm Ammoniumcitratlösung vom spec. Gewicht 1,09 haltenden Spritzflasche vollständig in ein Becherglas, digerirt ½ Stunde bei einer Temperatur von 30—35° C. und filtrirt. Der unlösliche Rückstand wird mit einer Mischung von gleichen Theilen der obigen Ammoniumcitratlösung und Wasser 2- bis 3mal ausgewaschen, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zuerst für sich und zuletzt auf Zusatz von Natriumcarbonat und etwas Salpeter stark geglüht. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Wasser

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **20.** 54.

[2]) Herzfeld und Feuerlein wenden Ammoniumcitrat vom spec. Gewicht 1,105 an. 300 g Citronensäure werden in einer Schale mit 400 ccm Wasser übergossen und mit 325 g fein gepulvertem Ammoniumcarbonat versetzt. Man lässt unter Umrühren eine Stunde lang stehen und verdünnt mit Wasser zu dem angegebenen spec. Gewicht.

übergossen, mit Salpetersäure angesäuert und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die in Lösung befindliche Phosphorsäure wird entweder mit Ammoniummolybdat gefällt oder mit Uranacetat titrirt (S. 137).

Die Menge der zurückgegangenen Phosphorsäure lässt sich auch indirect aus der Differenz berechnen. Man bestimmt in diesem Falle die Gesammtmenge, ferner die in Wasser lösliche und die unaufgeschlossene nach dem Behandeln mit Wasser resp. Ammoniumcitrat zurückbleibende Phosphorsäure.

Bezeichnet b die gesuchte Menge zurückgegangener Phosphorsäure, S die Gesammtmenge, a die in Wasser lösliche und c die unaufgeschlossene Phosphorsäure, so ist:

$$S = a + b + c \text{ und } b = S - (a + c).$$

Knochenmehl.

Bei der vollständigen Analyse hat man ausser den in den Knochen enthaltenen fixen Bestandtheilen noch den Fettgehalt und die leimgebende Substanz zu berücksichtigen.

Den Wasssergehalt des Knochenmehls ermittelt man durch Trocknen bei 125° C.

Zur Bestimmung der fixen Bestandtheile im Ganzen verfährt man, wie beim Guano angegeben, und glüht 5—10 g des nicht getrockneten Pulvers, bis die Asche rein weiss geworden. Der erhaltene Rückstand wird zur Bestimmung der fixen Bestandtheile im Einzelnen benutzt; man verfährt hierbei nach S. 302. In vielen Fällen handelt es sich bei der Analyse von Knochenmehl nur um Bestimmung der Phosphorsäure. Man schmilzt dann den geglühten Rückstand (welcher nicht vollkommen weiss gebrannt zu sein braucht) mit dem 4fachen Gewichte eines Gemisches von 2 Thln. Soda und 1 Thl. Salpeter und verfährt im Uebrigen nach S. 193.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes extrahirt man eine abgewogene Probe des nicht getrockneten Pulvers mit wasserfreiem Aether in einem Extractionsapparat, destillirt letzteren

ab und bestimmt das Gewicht des bei 100° C. getrockneten Rückstandes.

Die Bestimmung der leimgebenden Substanz kann nicht direct ausgeführt werden; die Menge derselben ergibt sich aus der Differenz, wenn man von dem Gesammtgewicht die vorhandenen fixen Bestandtheile, Fett, Kohlensäure und Wasser abzieht.

Stickstoff und Kohlensäure werden wie bei Guano angegeben bestimmt.

Knochenkohle.

Die Knochenkohle stellt ein Gemenge von Calciumphosphat, Calciumcarbonat und Kohle dar und enthält gewöhnlich noch kleinere Mengen von Eisenoxyd, Magnesia, Natron, Schwefelsäure (Fluor) etc.

Man bestimmt zuerst den Wassergehalt durch Trocknen einer Probe bei 120° C.

Eine zweite Portion des Pulvers (etwa 5 g) benutzt man zur Bestimmung der Kohlensäure (nach S. 42 oder S. 320)[1]) und der übrigen Bestandtheile. Die im Kohlensäureapparat zurückbleibende chlorwasserstoffsaure Lösung wird auf einem bei 120° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und der Rückstand bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewichte getrocknet. Derselbe enthält neben Kohle die unlöslichen organischen Materien, sowie Sand und Thon. Glüht man bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle, so bleiben Sand und Thon zurück; die Menge der Kohle und der übrigen organischen Substanz ergibt sich aus der Differenz.

Die von der Kohle etc. abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Lösung, welche Kalk, Magnesia, Eisenoxyd (Alkalien), Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, wird nach dem bei der

[1]) Scheibler hat mit Rücksicht auf die häufig auszuführenden Kohlensäurebestimmungen in der Knochenkohle in Zuckerfabriken einen besonderen Apparat construirt. (Siehe: Anleitung zum Gebrauche des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle etc. Berlin 1871. Feister'sche Buchdruckerei.)

Analyse der Pflanzenaschen (S. 298) angegebenen Verfahren untersucht.

Enthält die Knochenkohle Chlorwasserstoffsäure, so muss diese in einer besonderen Probe bestimmt werden (S. 306).

Brennmaterialien.

Je nach der Verwendung des zu untersuchenden Brennstoffes kann es sich sowohl um eine vollständige Analyse (Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Asche), als auch um technische Bestimmung des Brenneffects, der Koksausbeute etc. handeln. Im Folgenden soll zuerst die vollständige Analyse besprochen werden.

Bestimmung des Wassers.

Der Wassergehalt ergibt sich aus der Gewichtsabnahme der bei 125° C. getrockneten fein gepulverten Probe [1]). Wegen der porösen Beschaffenheit einzelner Brennstoffe, sowie deren Vermögen, Gase zu absorbiren, ist es nothwendig, die Substanz in einem gut verschliessbaren Glase abzuwägen und das Gewicht der getrockneten Probe unmittelbar nach dem Erkalten zu bestimmen.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Dieselben werden entweder nach der im Kapitel „organische Analyse" (Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen) angegebenen Methode ausgeführt oder, wenn man auf die Wasserstoffbestimmung verzichtet, der Kohlenstoff nach dem Ullgren'schen Verfahren bestimmt (S. 248).

[1]) Hinrichs hat durch Versuche constatirt, dass bituminöse Kohlen beim längeren Trocknen eine Gewichtszunahme erleiden und schlägt vor, diese Brennstoffe (in fein pulverisirtem Zustande) nur eine Stunde lang bei 115° C. zu trocknen. Auch Britton hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt, welche darthun, dass die Wasserbestimmung überhaupt mehr oder weniger unzuverlässig ist.

Bestimmung des Stickstoffs.

Ueber die Bestimmung desselben siehe: Analyse des Guanos (S. 307).

Bestimmung des Schwefels.

Enthält das zu untersuchende Brennmaterial Schwefelverbindungen (Schwefelkies), so kann zur Bestimmung derselben sehr gut das S. 151 beschriebene Verfahren angewendet werden. Man wägt eine Quantität des Brennstoffes (circa 1 g) in einem Porzellan- oder Platinschiffchen ab [1]), schiebt dasselbe in eine Verbrennungsröhre und verbindet diese einerseits mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer und andererseits mit dem S. 151 beschriebenen, zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs dienenden Absorptionsapparat. Durch Erhitzen der in dem Schiffchen enthaltenen Probe im Sauerstoffstrome wird sämmtlicher Schwefel zu schwefeliger Säure oxydirt, welch' letztere in ammoniakalische Wasserstoffsuperoxyd- oder Bromlösung geleitet, in Schwefelsäure übergeführt wird. Die gebildete Schwefelsäure wird als Baryumsulfat bestimmt (S. 21).

Zur Bestimmung des Schwefels in gasreichen Kohlen empfiehlt es sich, um vollständige Verbrennung zu erzielen, sowohl im anderen Theil des Verbrennungsrohrs als auch hinter dem Platinschiffchen einen aus Platindrahtnetz gebildeten Pfropf einzufügen.

Die Bestimmung des Schwefels lässt sich auch sehr gut nach der folgenden, von Eschka herrührenden Methode ausführen. Man mengt etwa 1 g der Substanz mit dem doppelten Gewichte einer aus 2 Thln. Magnesia und 1 Thl. wasserfreiem Natriumcarbonat bestehenden Mischung und erhitzt im offenen Platintiegel, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt, der Rückstand

---

[1]) Will man ebenfalls eine Analyse der zurückbleibenden Asche vornehmen, so verwendet man zu dieser Bestimmung etwa 10 g Substanz.

mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Bromwasser im Ueberschuss versetzt. Die Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, löst in Wasser und fällt die Schwefelsäure in der filtrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum (S. 21).

Analyse der Asche.

Es kann hierzu der bei der Schwefelbestimmung im Platinschiffchen bleibende Rückstand benutzt werden. Die Analyse selbst wird nach S. 296 ausgeführt.

Handelt es sich um alleinige Bestimmung von Asche, so nimmt man die Einäscherung am zweckmässigsten in einem Muffelofen vor, besonders in den Fällen, wo es sich um Aschenbestimmung in Koks handelt.

Bestimmung des Brenneffects (Heizkraft).

Methode von Berthier. Dieselbe basirt auf dem Welterschen Gesetz, nach welchem die Wärmemenge, welche die Brennstoffe bei der Verbrennung liefern, der Sauerstoffmenge proportional ist, welche zur Verbrennung des in dem Brennmaterial enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs erforderlich ist. Obwohl, wie Favre und Silbermann nachgewiesen haben, das Welter'sche Gesetz nicht ganz richtig ist, so gibt die Berthier'sche Probe doch für die technische Werthbestimmung genügend sichere Resultate.

Man mengt 1 g des fein gepulverten und vorher getrockneten Brennstoffes in einem Tiegel oder einer Tute mit 40 g Bleiglätte, bedeckt die Mischung mit noch etwa 30 g Bleiglätte und erhitzt den Tiegel allmälig bis zur Rothgluth, wobei das Eindringen reducirender Gase zu vermeiden ist. Die Temperatur ist hierbei so zu reguliren, dass die Bleiglätte nicht eher vollständig in Fluss geräth, bis die Kohle verbrannt ist. Nach ungefähr 3/4 Stunden langem Glühen ist die Reduction beendet. Man giesst nun entweder die noch flüssige Glätte von dem Blei ab (siehe S. 200) oder man zerschlägt

den langsam erkalteten Tiegel und reinigt das reducirte Blei von der noch anhängenden Glätte.

34 Thle. reducirtes Blei entsprechen 1 Thl. Kohlenstoff. Bezeichnet *a* die gefundene Menge Blei, so drückt $\frac{a}{34} . 100$ das Verhältniss des Brennwerthes des untersuchten Brennstoffes zu dem des reinen Kohlenstoffes aus. Ergaben sich z. B. nach der Reduction von 1 g eines Brennmaterials 10 g metallisches Blei, so ist dessen Brennwerth $\frac{10}{34} . 100 = 29{,}41\,\%$ gegenüber dem des reinen Kohlenstoffs.

Forchhammer benutzt statt der reinen Bleiglätte zur Reduction ein Gemenge von 3 Thln. Bleiglätte und 1 Thl. Chlorblei, welches in einzelnen Fällen (so z. B. bei Torf und Holz) bessere Dienste als reine Bleiglätte leistet.

Ein grösserer Gehalt an Schwefelkies in dem zu untersuchenden Brennstoff macht die Bestimmung ungenau, indem dieser ebenfalls reducirend auf Bleiglätte einwirkt.

Bestimmung der Koksausbeute.

Die Bestimmung wird gewöhnlich derart ausgeführt, dass man 2—4 g des gröblich gepulverten und kurze Zeit bei 125° C. getrockneten Brennstoffes in einem gut verschlossenen Tiegel über der Gaslampe so lange erhitzt, als zwischen Tiegelrand und Deckel noch brennbare Gase entweichen. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so stellt man den noch heissen Tiegel unter den Exsiccator und bestimmt sofort nach dem Erkalten dessen Gewicht. Wenn nach diesem Verfahren übereinstimmende Resultate erhalten werden sollen, so muss man dafür sorgen, dass alle Proben unter möglichst gleichen Verhältnissen, als Gasdruck, gleiche Beschaffenheit des Brenners, und womöglich in ein und demselben Tiegel ausgeführt werden.

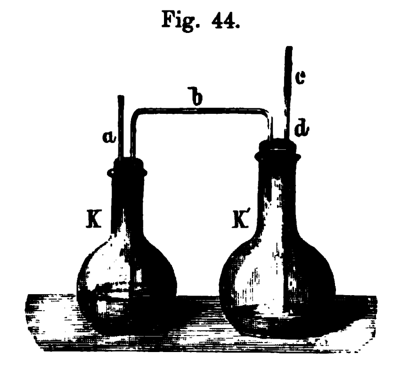
Soda.

Zur Werthbestimmung der im Handel vorkommenden Soda wird in der Regel nur der Gehalt an Natriumcarbonat

ermittelt, zu welchem Zwecke zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden können. Man ermittelt entweder die Menge der Kohlensäure oder man neutralisirt die wässerige Lösung der Soda mit einer Säure von bekanntem Gehalt und berechnet entweder aus der gefundenen Kohlensäure oder aus dem Volumen der verbrauchten titrirten Säure die Menge von Natriumcarbonat.

Was das erstere Verfahren anbelangt, so wird die Kohlensäure gewöhlich aus dem Gewichtsverlust, den die Probe durch

Fig. 44.



Zersetzung mit Säuren erleidet, seltener durch directe Wägung der ausgetriebenen Kohlensäure (welches indess genauer ist) bestimmt.

Von den vielen, zur Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverluste vorgeschlagenen Apparaten will ich hier nur zwei, den Fresenius-Will'schen und den Mohr'schen, näher beschreiben. Der erstere besteht aus zwei Kölbchen, *K* und *K'* (Fig. 44), welche durch die zweimal rechtwinkelig gebogene Glasröhre *b* mit einander verbunden sind. *K* enthält die zur Zersetzung der Probe dienende concentrirte Schwefelsäure, *K'* die Auflösung des Carbonats. Die Glasröhre *d* wird an ihrem äusseren Ende *c* durch ein Wachskügelchen oder besser mit einem Holzpflöckchen oder Glasstäbchen verschlossen; die Röhre *a* ist an beiden Enden offen. Man füllt nun *K* zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure und *K'* zu $^1/_3$ mit Wasser, bringt dann in letzteren Kolben

die abgewogene Probe der bei 100° C. getrockneten Soda[1]) und bestimmt das Gewicht des ganzen Apparates. Dann verdünnt man durch Saugen an *a* (mittelst eines Kautschukschlauches) die Luft in *K* resp. *K'*, wodurch ein Theil der Schwefelsäure durch *b* nach *K'* hinüberfliesst und das Carbonat zersetzt wird. Die frei werdende Kohlensäure muss, da das Rohr *d* bei *c* verschlossen ist, durch den Rest der in *K* befindlichen Schwefelsäure hindurchstreichen, wodurch sie vollkommen trocken aus *a* entweicht. Sobald die Gasentwickelung in *K'* aufhört, saugt man wieder an *a* und wiederholt dies so oft, bis alles Natriumcarbonat zersetzt ist. Schliesslich lässt man fast den ganzen Rest der Schwefelsäure nach *K'*, wodurch sich der Inhalt des Kolbens so stark erhitzt, dass auch die in der Flüssigkeit absorbirt enthaltene Kohlensäure ausgetrieben wird, entfernt dann den Verschluss bei *c* und ersetzt durch Saugen bei *a* die in dem Apparat enthaltene Kohlensäure durch atmosphärische Luft. Nach dem Erkalten wird der Apparat gewogen. Die Gewichtsdifferenz bezeichnet die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure.

Enthält die Soda Sulfide, Sulfite oder Thiosulfate (Hyposulfite, rohe Soda), so entweichen neben Kohlensäure Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure. Man kocht dann die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, welches die genannten Verbindungen vollständig in Sulfate überführt. Bei Gegenwart von Chloriden würde durch die frei werdende Chlorwasserstoffsäure ebenfalls ein zu hohes Resultat gefunden werden, welches durch einen Zusatz von Silbersulfat vermieden werden kann.

Die Einrichtung des Mohr'schen Apparates, welcher besonders auch dann mit Vortheil angewendet werden kann, wenn Metalle vorhanden sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Sulfate bilden (z. B. zur Bestimmung der Kohlensäure in Kalkspath), erhellt aus der Fig. 45. *K* ist die zur Zersetzung der Substanz bestimmte Flasche von etwa 100 ccm

---

[1]) Der Wassergehalt der Soda wird durch schwaches Glühen einer abgewogenen Probe bestimmt.

Inhalt, *a* enthält Chlorwasserstoffsäure, *b* concentrirte Schwefelsäure. Man operirt nun ähnlich wie vorhin und saugt an der Röhre *c*, indem man gleichzeitig den Quetschhahn bei *d* öffnet. Letzterer wird sofort geschlossen, sobald eine Quantität Chlorwasserstoffsäure von *a* nach *K* hinübergeflossen ist, wodurch die Kohlensäure die Röhre *b* passiren muss und durch die Schwefelsäure getrocknet wird. Hat die Gasentwickelung

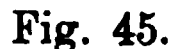
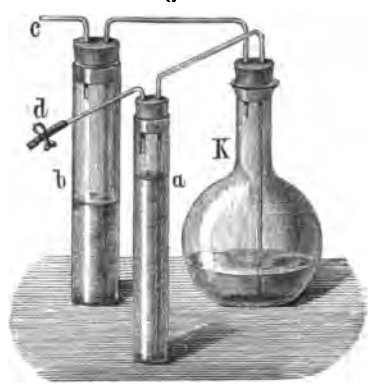


Fig. 45.



nachgelassen, so wiederholt man die Operation und lässt schliesslich die ganze Menge der in *a* befindlichen Chlorwasserstoffsäure in den Kolben *K* fliessen. Man öffnet dann den Quetschhahn bei *d* und entfernt durch Saugen an *c* die noch im Apparate befindliche Kohlensäure.

Die andere Art, den Gehalt an Carbonat in einer Soda zu finden, besteht in der Neutralisation der Lösung mit einer Säure von bekanntem Gehalt. Das Nähere hierüber siehe: Titrirmethoden (Alkalimetrie).

Enthält die Soda Natriumhydroxyd (Aetznatron), Schwefelnatrium oder Natriumthiosulfat, so werden diese ebenfalls bei der Titrirung mit einer Säure zersetzt und unrichtigerweise als Natriumcarbonat in Rechnung gebracht. In solchen Fällen verfährt man, wie oben zur Bestimmung der Kohlensäure angegeben wurde, und kocht vorher die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Zur Bestimmung des Natrium-

hydroxyds neben Natriumcarbonat fällt man die wässerige Lösung der Soda mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum, filtrirt das Baryumcarbonat ab und bestimmt in dem Filtrate oder in einem aliquoten Theile desselben das Natriumhydroxyd mit einer Säure von bekanntem Gehalt.

Schwefelnatrium und Natriumthiosulfat können Beide durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt werden. Man säuert hierzu die Auflösung einer neuen Portion mit Essigsäure an, versetzt mit Stärkelösung und titrirt mit Jod, wodurch man den Gehalt an Schwefelwasserstoff und unterschwefeliger Säure erfährt. Eine zweite Portion fällt man mit ammoniakalischer Zinklösung oder Manganoxydulsulfat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt das Schwefelzink resp. Schwefelmangan ab und bestimmt in dem Filtrate die unterschwefelige Säure ebenfalls mit Jod. Die Menge der zur Zersetzung des Schwefelnatriums erforderlich gewesenen Jodlösung ergibt sich dann aus der Differenz. (Das Weitere siehe bei Titrirmethoden: Natriumthiosulfat gegen Jodlösung.)

Anstatt die dem gefundenen Schwefelnatrium etc. entsprechenden Cubikcentimeter Oxalsäure in Abzug zu bringen und die Menge von Natriumcarbonat aus dem Rest der verbrauchten Säure zu berechnen, kann man das Natriumcarbonat auch durch eine directe Bestimmung ermitteln. Zu dieser Bestimmung ist der oben erhaltene Niederschlag von Baryumcarbonat geeignet, und man kann die im Niederschlage enthaltene Kohlensäure entweder mit titrirter Chlorwasserstoffsäure oder auch gewichtsanalytisch nach dem S. 42 angegebenen Verfahren bestimmen.

Fresenius[1]) verbindet die Bestimmung der Kohlensäure mit der des Schwefelnatriums und wendet hierzu einen dem S. 42 beschriebenen ähnlichen Apparat an. Zu dem Versuche selbst wird eine abgewogene Probe der Soda in dem Kolben *K* mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Zur Condensation der sich beim nachherigen Kochen verflüchtigenden Chlorwasser-

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **10.** 75.

stoffsäure ersetzt man das kugelförmige Rohr *b* durch einen aufwärts gerichteten Kühler (siehe S. 45). Die Röhren *f* und *g* werden wie früher beschickt. Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs verbindet man *g* mit zwei U-förmig gebogenen, Kupfervitriol-Bimsstein (siehe S. 43) und Chlorcalcium enthaltenden Röhren und diese mit den Natronkalkröhren *k* und *l*. Man operirt nun ähnlich, wie dies S. 44 angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs die in *K* befindliche Flüssigkeit einige Zeit hindurch gekocht werden muss, unter fortwährendem Durchleiten von atmosphärischer Luft. Aus der Gewichtszunahme der beiden Kupfervitriol-Bimssteinröhren und der Natronkalkröhren ergibt sich die Menge von Schwefelwasserstoff resp. Kohlensäure.

Enthält die Sodaprobe unterschwefligsaures Salz, so ist zu berücksichtigen, dass dieses durch Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von schwefeliger Säure zersetzt wird. Letztere würde nun ebenfalls von Natronkalk aufgenommen und als Kohlensäure in Rechnung gebracht. Um in diesem Falle die Methode anwenden zu können, muss zwischen der zweiten Kupfervitriol-Bimssteinröhre und der Natronkalkröhre *n* ein mit Chromsäure gefülltes Rohr (siehe S. 242) und noch ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet werden.

Die Soda des Handels enthält stets noch Chlornatrium und Natriumsulfat, welche wie gewöhnlich bestimmt werden. Bei der maassanalytischen Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat (siehe Titrirmethoden: Fällungsanalysen) neutralisirt man die Auflösung der Probe vorerst mit Salpetersäure, so dass die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt.

Pottasche.

Es sind hier dieselben Bestimmungen wie vorhin auszuführen. Ist der Pottasche Soda beigemengt, so hat die Titrirung mit einer Säure keinen Werth; es muss dann der Gehalt von Kaliumcarbonat neben Natriumcarbonat bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke säuert man die wässerige Lösung der Pottasche mit Essigsäure an, erhitzt, bis die Kohlensäure verjagt ist, und fällt die noch heisse Flüssigkeit mit Bleiacetat. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen und pipettirt, sobald sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, ein gewisses Volumen ab, welches zur Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und die Summe von Chlorkalium und Chlornatrium bestimmt (S. 36). Man kann nun entweder die Menge von Chlorkalium durch Fällen mit Platinchlorid (S. 85) oder auch das Chlor (gewichtsanalytisch oder maassanalytisch) bestimmen und aus dem gefundenen Chlorkalium und Chlornatrium das Kalium- und Natriumcarbonat berechnen.

Seife.

Bei der Werthbestimmung der Seife handelt es sich gewöhnlich um die Menge von Alkali, Fett und Wasser.

Ersteres kann leicht durch Titriren mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure von bekanntem Gehalt bestimmt werden. Man löst eine abgewogene Probe der Seife in Wasser und lässt aus der Bürette so viel von der Säure hinzufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Lackmuspapier einen rothen Fleck erzeugt. Nimmt man diese Operation in einer gewogenen Porzellanschale vor, so kann dieselbe Probe zur Bestimmung des Fettgehaltes dienen. Man lässt dann die mit Säure neutralisirte Flüssigkeit erkalten, trennt letztere von dem erstarrten Fett und erwärmt dasselbe auf Zusatz von destillirtem Wasser, um die letzten Reste des in dem Fett eingeschlossenen Alkalis zu entfernen. Nach dem Erkalten wird das Wasser abgegossen und das Fett in der Porzellanschale bei ungefähr 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Ist der Seife Soda beigemengt, so lässt sich letztere

durch Bestimmung der Kohlensäure (nach S. 42 oder S. 320) ermitteln. Man kann auch eine abgewogene Probe der Seife mit absolutem Alkohol extrahiren, das unlösliche Natriumcarbonat nach dem Filtriren und Auswaschen in Wasser lösen und titrimetrisch bestimmen.

Der Wassergehalt der Seife ergibt sich aus dem Gewichtsverlust der bei 110—120° C. getrockneten Probe.

Salpeter.

Hauptbestandtheil: Kaliumnitrat, gewöhnlich neben Natrium-, Calcium- und Magnesiumnitrat, ferner Chloralkalien und Alkalisulfate.

Enthält der zu untersuchende Salpeter keine anderen Nitrate beigemengt, so kann man den Gehalt an Kaliumnitrat aus der vorhandenen Salpetersäure berechnen. Wie bereits S. 260 erwähnt wurde, zersetzen sich Nitrate mit Eisenoxydulsalzen bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Eisenoxydsalz, Wasser und Stickoxydgas. Zur Bestimmung der Salpetersäure erhitzt man nun eine Probe des Salzes bei Luftabschluss (siehe Fig. 38) mit einer gewogenen, überschüssigen Menge von metallischem Eisen oder Eisenoxydul-Ammoniumsulfat (S. 94) auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Nach beendigter Zersetzung titrirt man entweder den Rest nicht oxydirten Eisenoxydulsalzes oder man titrirt direct das gebildete Eisenoxydsalz mit Zinnchlorür (siehe: Titrirmethoden). Die Berechnung ergibt sich leicht aus der S. 260 gegebenen Gleichung.

Wenn es sich um Bestimmung des Handelswerthes eines Salpeters handelt, welcher ausser Kaliumnitrat noch andere salpetersaure Verbindungen enthält, so ist die vorstehende Methode nicht anwendbar. Es bleibt dann nichts anderes übrig, als eine Bestimmung des vorhandenen Kaliums vorzunehmen. Man führt durch wiederholtes Eindampfen der Probe mit rauchender Chlorwasserstoffsäure die Nitrate in Chloride über. Das Kalium wird als Kaliumplatinchlorid bestimmt (S. 85).

Enthält der Salpeter Calcium- oder Magnesiumverbindungen, so verfährt man nach S. 41.

Die Bestimmung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure geschieht nach S. 21 und S. 24.

Der Wassergehalt wird durch Trocknen der Probe bei 120° C. ermittelt.

Schiesspulver.

Bestandtheile: Salpeter, Kohle, Schwefel (Wasser).

Die gebräuchlichste Methode der Analyse des Schiesspulvers besteht darin, dass man eine über concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator oder bei 70° C. getrocknete Probe desselben auf einem gewogenen Filter mit heissem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Salpeters auswäscht. Man dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne und bestimmt das Gewicht des bei 120° C. getrockneten Rückstandes. Die Gesammtmenge von Kohle und Schwefel ergibt sich dann aus der Differenz. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, extrahirt man den trocknen Rückstand auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff oder auch mit Schwefelammonium. Man kann nun entweder den Schwefel aus der Differenz berechnen, indem man das Gewicht der bei 100° C. getrockneten Kohle bestimmt, oder man verdampft bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff das Filtrat zur Trockne und bestimmt das Gewicht des bei 70° getrockneten Schwefels.

Analyse organischer Verbindungen.

I.

Qualitative Analyse organischer Körper.

Zur Entscheidung der Frage, ob eine Verbindung Kohlenstoff enthält oder nicht, lässt sich in der Regel das Verhalten derselben beim Erhitzen auf Platinblech benutzen. Der grössere Theil der organischen Verbindungen wird hierbei unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt. Es gibt indess auch eine Anzahl organischer Verbindungen, welche sich beim Erhitzen ohne jede Zersetzung verflüchtigen oder bei ihrer Zersetzung keinen Kohlenstoff ausscheiden. Hat demnach die erwähnte Probe kein Resultat ergeben, so mengt man eine Quantität der zu prüfenden Substanz mit vorher ausgeglühtem Kupferoxyd oder Bleichromat und erhitzt die Mischung in einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase. Der Kohlenstoff wird hierdurch in Kohlensäure umgewandelt, welch' letztere man leicht daran erkennt, dass dieselbe in Kalkwasser geleitet eine Trübung von Calciumcarbonat hervorbringt.

Neben Kohlenstoff enthalten die organischen Verbindungen noch andere Elemente, und zwar in der Regel Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, seltener Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod etc.

Wasserstoff gibt sich leicht dadurch zu erkennen, dass beim Erhitzen eines trockenen Gemenges der organischen Substanz mit Kupferoxyd oder Bleichromat Wasser auftritt. Man beobachtet das Auftreten desselben an den kälteren Theilen

der Röhre und kann sich noch durch Vorlegen eines gewogenen, mit Chlorcalcium gefüllten U-Rohrs, durch die Gewichtszunahme desselben vollends von der Bildung von Wasser überzeugen.

Zur Nachweisung des Stickstoffs führt man denselben zuerst in Cyanmetall und dieses in Berlinerblau über. Man erhitzt eine kleine Probe der Substanz in einer Probirröhre mit metallischem Natrium, löst die Schmelze in Wasser, versetzt mit etwas Eisensulfat und Eisenchlorid und übersättigt schliesslich mit Chlorwasserstoffsäure. Ein blauer Niederschlag beweist die Anwesenheit von Stickstoff.

Sauerstoff lässt sich weder direct nachweisen, noch quantitativ bestimmen. Auf die Anwesenheit desselben schliesst man aus dem Verluste, welcher sich bei der Bestimmung aller anderen Bestandtheile der organischen Verbindung ergibt.

Zur Erkennung des Schwefels oxydirt man die Substanz entweder mit Salpetersäure oder Königswasser, oder man schmilzt dieselbe mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat. Die durch Oxydation gebildete Schwefelsäure wird wie gewöhnlich mit Chlorbaryum nachgewiesen.

Phosphor lässt sich in analoger Weise wie Schwefel nachweisen. Die entstandene Phosphorsäure wird durch ihr Verhalten gegen Ammoniummolybdat leicht erkannt.

Zur Nachweisung des Chlors kann man in den seltensten Fällen das Verhalten gegen Silbernitrat direct benutzen, da viele halogenhaltige Kohlenstoffverbindungen mit Silbernitrat kein Chlorsilber erzeugen. Man muss zunächst die organische Verbindung zerstören, was entweder durch Erhitzen mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat oder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat geschieht.

In ähnlicher Weise verfährt man zur Nachweisung des Jods. Zur Nachweisung von Metallen in organischen Verbindungen zersetzt man dieselben durch Glühen und extrahirt den Rückstand mit Säure.

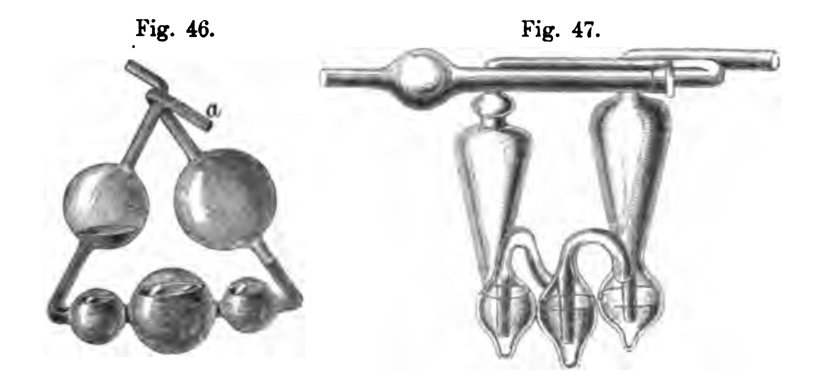
II.

Quantitative Analyse organischer Verbindungen. Elementaranalyse.

Da bei der Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlensäure durch Erhitzen, „Verbrennen", mit Kupferoxyd etc. auch der Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird, so werden diese beiden Körper stets gleichzeitig bestimmt. Die Oxydationsproducte Kohlensäure und Wasser werden in geeignete, mit Chlorcalcium resp. Kalilauge gefüllte, vorher gewogene Apparate übergeführt und aus der Gewichtszunahme derselben die Quantität von Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet.

Zur Absorption der Kohlensäure bedient man sich entweder des von Liebig angegebenen Kugelapparats (Fig. 46), oder der Geissler'schen Modification desselben (Fig. 47), oder auch des Winkler'schen Apparates (Fig. 48).

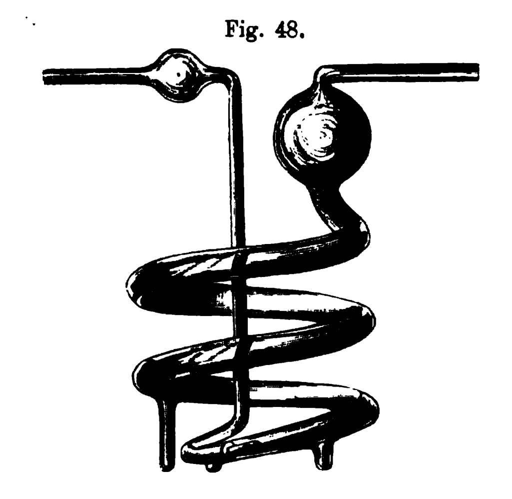
Fig. 46. Fig. 47.



Die Apparate von Liebig und Geissler werden mit reiner Kalilauge vom spec. Gewicht 1,2—1,3 in der Art gefüllt, dass man das an der grösseren Kugel angeschmolzene Rohr in die Kalilauge taucht und an dem Rohr der kleinen Kugel so lange saugt, bis bei verticaler Stellung die beiden untersten Kugeln ganz mit Flüssigkeit und die dritte Kugel zur Hälfte gefüllt sind. Es ist, um einen Verlust an Kohlensäure zu vermeiden, rathsam, mit dem Absorptionsapparat noch

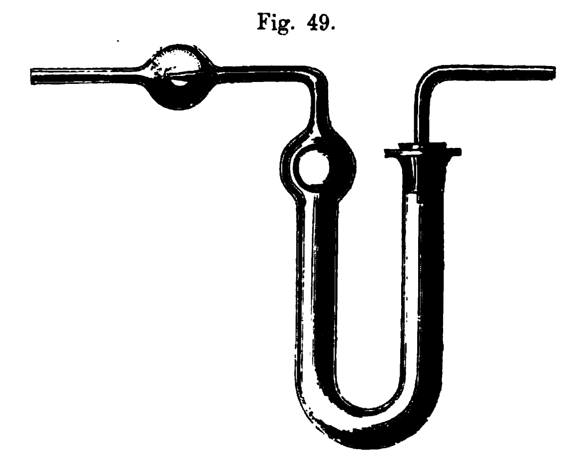
ein kleines, mit Kalistückchen gefülltes U-Rohr zu verbinden, besonders dann, wenn die Verbrennung der Substanz unter Anwendung von Sauerstoffgas bewirkt wird. Man kann, wie

Fig. 48.



der in Fig. 47 abgebildete Geissler'sche Apparat zeigt, ein solches mit Kalistückchen gefülltes Röhrchen auch direct an dem Kugelapparat anbringen.

Fig. 49.

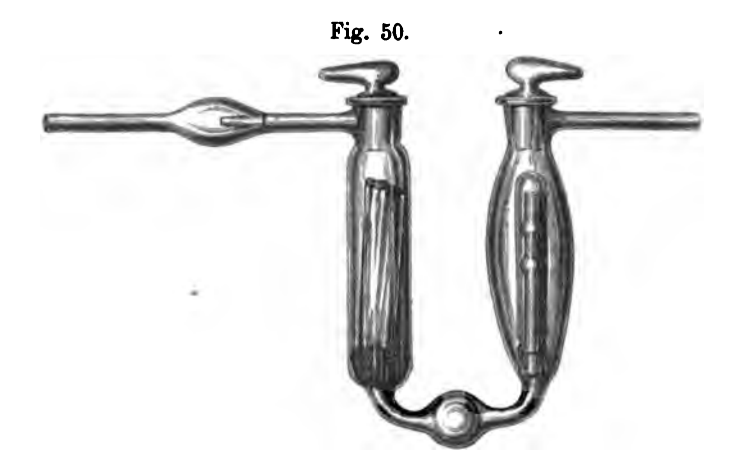


Zur Aufnahme des Wassers benutzt man in der Regel ein mit gekörntem Chlorcalcium gefülltes U-Rohr (Fig. 49).

Die dem Verbrennungsrohr zugekehrte zweite Kugel des U-Rohrs dient zur Condensation der Hauptmenge des Wassers. Man füllt die am U-Rohr angeschmolzene Kugel mit etwas Baumwolle, dann die beiden Schenkel mit Chlorcalcium, schliesst lose mit etwas Baumwolle und verschliesst die Röhre durch einen mit rechtwinklig gebogener Glasröhre versehenen Korkstopfen.

Da das Chlorcalcium sehr häufig Calciumhydroxyd enthält, so ist es nothwendig, einige Stunden lang trockenes Kohlensäuregas durch die Röhre zu leiten und schliesslich durch Durchsaugen von Luft die Kohlensäure aus dem Apparat zu entfernen.

Fig. 50.

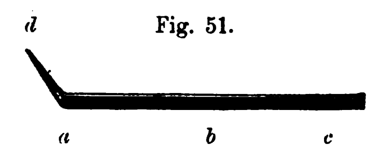


Zur Aufnahme des Wassers eignet sich auch sehr gut die Fig. 50 abgebildete Trockenröhre; der eine Schenkel enthält eine kleine Stange Phosphorsäure, der andere Schenkel ist theilweise mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt.

Als Verbrennungsrohr wählt man eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase von circa 2 mm Dicke, welche eine Länge von circa 45 cm und einen Durchmesser (im Lichten) von etwa 14 mm hat. Man zieht am Besten vor der Gebläselampe ein Rohr von 90—100 cm Länge in der Mitte aus und gibt dem ausgezogenen Ende die in Fig. 51 abgebildete Form. Das Verbrennungsrohr muss vor der Anwendung sorgfältig gereinigt und getrocknet werden. Letzteres erreicht man am einfachsten dadurch, dass man das Rohr auf ein Sandbad oder

auf den Verbrennungsofen legt und mittelst einer in das Rohr eingeschobenen Glasröhre Luft aussaugt. Damit beim Erkalten kein Wasserdampf eindringt, muss man das noch heisse Rohr mit einem Chlorcalciumrohr gut verschliessen.

Fig. 51.

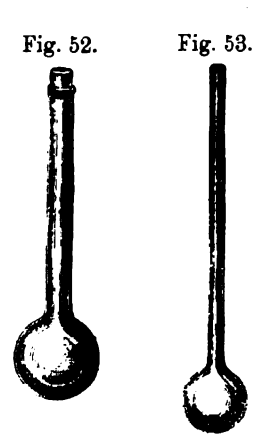


Die Verbrennung organischer Verbindungen geschieht entweder mit Kupferoxyd, Bleichromat oder Sauerstoffgas. Bei schwer verbrennlichen, ferner bei schwefelhaltigen Verbindungen oder solchen Substanzen, welche Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden enthalten, muss das Kupferoxyd durch Bleichromat ersetzt werden.

Verbrennung mit Kupferoxyd oder Bleichromat [1]).

Das zur Anwendung kommende gekörnte Kupferoxyd muss vorher durch längeres Glühen im Kupfertiegel von Wasser und etwa vorhandenen organischen Substanzen befreit werden. Um das Präparat vor Feuchtigkeit und Staub zu schützen, bringt man dasselbe noch heiss in einen trockenen Kolben mit langem Hals (Fig. 52), verschliesst den Kolben mit einem Chlorcalciumrohr und lässt erkalten. Bei Anwendung von Bleichromat verfährt man in ähnlicher Weise.

Fig. 52. Fig. 53.



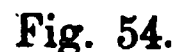
Das Abwägen der zu analysirenden Verbindung geschieht genau wie S. 7 angegeben. Ist die Substanz flüssig, so füllt man dieselbe in ein mit einer kleinen Glaskugel versehenes Röhrchen (Fig. 53), was einfach

[1]) Schwefelhaltige Substanzen werden statt mit Kupferoxyd mit Bleichromat verbrannt. An Stelle des letzteren ist mit Bleichromat imprägnirter Asbest zu empfehlen.

in der Art geschieht, dass man dasselbe über einer Gasflamme schwach erwärmt und noch warm in die zu untersuchende Flüssigkeit eintaucht. Wird die Glaskugel nur theilweise mit Substanz gefüllt, so wiederholt man die Operation, schmilzt dann das Röhrchen zu und bestimmt die Gewichtszunahme.

Zur Ausführung der Analyse füllt man das Verbrennungsrohr (Fig. 51) bis *a* mit körnigem Kupferoxyd, bringt dann die Substanz in das Rohr, gibt pulverförmiges Kupferoxyd hinzu, etwa bis *b*, und mischt nun die Substanz mit demselben mittelst eines korkzieherförmig gebogenen Kupferdrahtes (Fig. 54). Schliesslich füllt man noch eine Lage von körnigem Kupfer-

Fig. 54.



oxyd (*b*—*c*) nach, schliesst lose mit etwas ausgeglühtem Asbest, bildet durch vorsichtiges Aufklopfen der Röhre an der Ecke des Tisches eine Rinne in derselben, legt das Rohr auf den Verbrennungsofen und verbindet es mit den Absorptionsapparaten.

Bei der Verbrennung flüssiger Verbindungen ritzt man das obere Ende des Röhrchens mit der Feile, bricht die Spitze ab und lässt das Röhrchen nebst Spitze in die theilweise mit Kupferoxyd angefüllte Röhre hinabgleiten. Bei sehr flüchtigen Substanzen ist es rathsam, das Röhrchen durch Schütteln oder Aufklopfen der wie vorhin vorgerichteten Röhre innerhalb derselben zu zertrümmern oder das Zersprengen durch nachheriges schwaches Erhitzen zu bewirken. Man erhitzt nun zunächst den vorderen Theil der Röhre *c* zum Glühen und schreitet langsam in der Richtung nach *a* vorwärts, so dass eine grössere Schicht Kupferoxyd rothglühend geworden ist, ehe die Zersetzung der Substanz beginnt. Man muss nun darauf achten, dass die Zersetzung der Substanz nicht zu rasch vor sich geht, da sonst die Verbrennung eine unvollständige ist und ein Theil der Substanz sich unzersetzt verflüchtigt. Ferner muss man verhüten, dass während der Verbrennung sich Wasser an den kälteren Theilen der Röhre condensirt; ist letzteres der Fall, so treibt man dasselbe durch vorsichtiges

Erwärmen mit einer kleinen Gas- oder Spiritusflamme nach dem Chlorcalciumrohre hin.

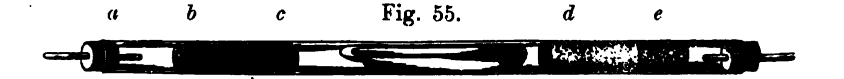
Glüht das Verbrennungsrohr der ganzen Länge nach und gehen keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat über, so bricht man die Spitze *d* ab und verdrängt die noch in der Röhre befindliche Kohlensäure durch Ueberleiten von reinem Sauerstoff. Schliesslich entfernt man die Absorptionsapparate, verschliesst die Enden derselben und bestimmt nach dem Erkalten deren Gewicht.

Bei der Analyse von Verbindungen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Chlor, Brom oder Jod enthalten, muss man eine längere Verbrennungsröhre, 60—80 cm, anwenden und in den vorderen Theil derselben eine Spirale aus Kupfer- oder Silberblech einschieben, welche man zuerst zum schwachen Rothglühen erhitzt. Desgleichen muss man auch zur Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen zur Zersetzung der sich bildenden Oxyde des Stickstoffs eine circa 12 cm lange Schicht von Kupferdrehspähnen oder eine entsprechend lange Kupferdrahtnetzrolle in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre einschieben.

Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Sehr schwer verbrennliche Substanzen und solche, welche nach dem Verbrennen einen fixen Rückstand hinterlassen, werden in der Regel in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, und man benutzt zur Absorption der mit Sauerstoff gemengten Kohlensäure zweckmässiger Natronkalk, welcher in zwei U-Röhren gefüllt wird. Man verwendet ein an beiden Seiten offenes Verbrennungsrohr (Fig. 55), schiebt

Fig. 55.



in den vorderen Theil ein kleines Kupferdrahtnetz *e*, dann eine kleine Kupferdrahtnetzrolle *bc*, füllt den Theil *de* mit gekörntem Kupferoxyd und schliesst lose mit Asbest. Um

das Kupfer zu oxydiren und das Kupferoxyd von Wasser etc. zu befreien, glüht man das Rohr im Verbrennungsofen im Sauerstoffstrome (s. unten), verstopft dann beide Enden mit Chlorcalciumröhren und lässt das Verbrennungsrohr fast erkalten. Man entfernt nun das Chlorcalciumrohr bei *a* und die Rolle *bc*, schiebt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis *d*, dann die Kupferdrahtnetzrolle *bc* in die Röhre ein und verbindet *a* mit dem Sauerstoffgasometer. Die übrige Anordnung ergibt sich aus Fig. 56. Um die Verbrennung auszuführen, erhitzt man zuerst den Kupferoxyd enthaltenden Theil *de*, dann den hinteren Theil *bc* zum Glühen und schreitet dann nach dem Schiffchen zu fort, indem man gleichzeitig einen ruhigen Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre leitet.

Das Sauerstoffgas muss vollständig trocken und kohlensäurefrei sein. Es passirt dasselbe vor Eintritt in die Verbrennungsröhre zuerst die Gefässe *f*, *g*, *h*, *i* (Fig. 56), von denen *f* concentrirte Kalilauge, *g* mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke, *h* Kaliumhydroxyd in Stücken und *i* Chlorcalcium enthält.

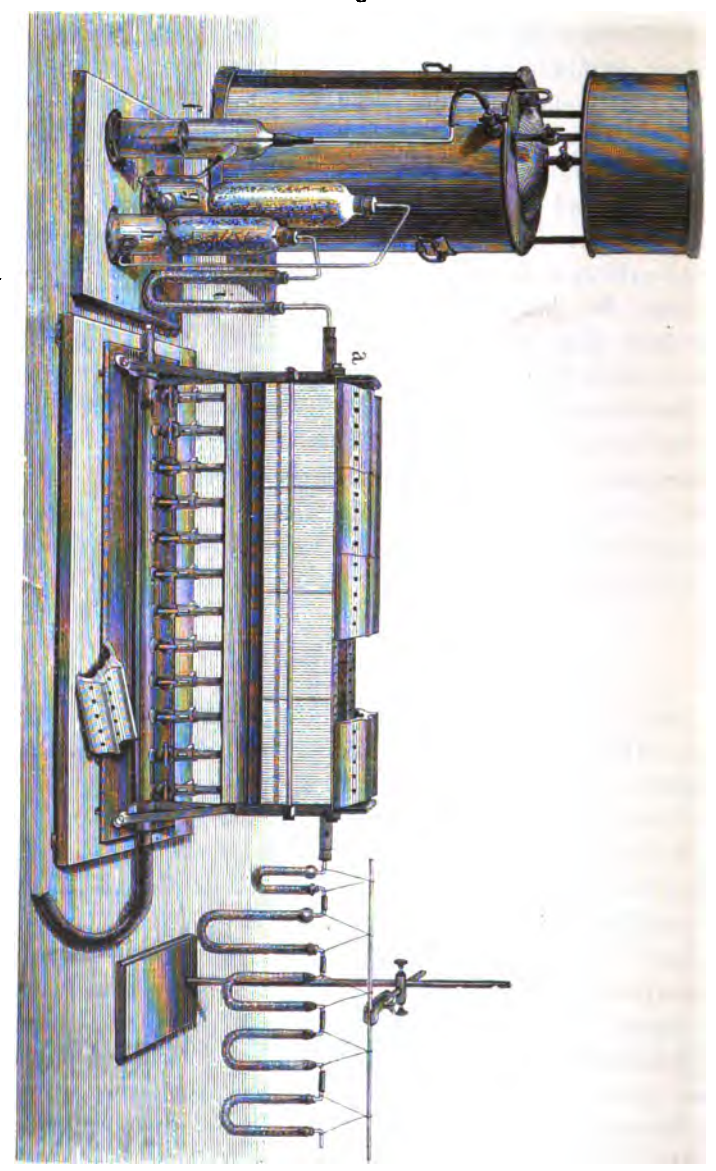
Bestimmung des Stickstoffs.

Dieselbe gründet sich darauf, dass stickstoffhaltige organische Substanzen, mit einem Alkalihydroxyd geglüht, Alkalicarbonat bilden, während der Wasserstoff des Alkalihydroxyds sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak vereinigt.

Als Alkalihydroxyd wendet man ein Gemenge von 1 Thl. Aetznatron mit 2 Thln. Aetzkalk, den Natronkalk, an; das gebildete Ammoniak wird in verdünnter Salzsäure aufgefangen und das gebildete Chlorammonium in Ammonium-Platinchlorid übergeführt und gewogen; oder man benutzt eine Säure von bekanntem Säuregehalt (siehe Alkalimetrie) und bestimmt die nicht neutralisirte Menge derselben mit einem Alkali von bekannter Concentration zurück.

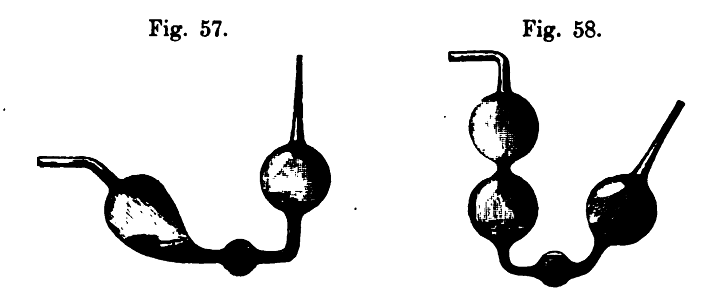
Wendet man z. B. 10 ccm Oxalsäurelösung enthaltend 0,6285 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ oder 10 ccm Schwefelsäure enthaltend 0,4891 g H_2SO_4 an, so entsprechen diese 0,1401 g Stickstoff.

Fig. 56.



Zur Aufnahme des Ammoniaks dient entweder der Varrentrapp-Will'sche (Fig. 57) oder der Arendt-Knop'sche Kugelapparat (Fig. 58). Der letztere hat vor dem ersteren

Fig. 57. Fig. 58.



den Vorzug, dass die zweite Kugel ein Zurücksteigen der Säure in die Verbrennungsröhre verhindert.

Bestimmt man das Ammoniak maassanalytisch, so ist die

Fig. 59.



Anwendung des Peligot'schen Absorptionsapparats (Fig. 59) besonders zu empfehlen.

Zum Glühen mit Natronkalk benutzt man ein schwer schmelzbares Rohr von ungefähr 40 cm Länge, welches an dem einen Ende in eine aufwärts gehende Spitze ausgezogen ist (siehe Fig. 51). Man füllt das hintere Ende der Röhre mit einer etwa 10 cm langen Schicht vorher erhitzten Natron-

kalks (welcher keine salpetrige Säure enthalten darf), bringt die abgewogene Substanz in dieselbe, füllt wieder eine 10 cm lange Schicht Natronkalk ein und mischt Substanz und Natronkalk mit dem Fig. 54 abgebildeten Kupferdraht, so dass sich die Substanz in der Mitte der 20 cm betragenden Schicht Natronkalk befindet. Den vorderen Theil der Röhre füllt man noch mit einer ungefähr 15 cm langen Schicht reinen Natronkalks, so dass zwischen Natronkalk und Stopfen ein leerer Raum von etwa 5 cm bleibt, schliesst locker mit ausgeglühtem Asbest und bildet durch Aufklopfen der Röhre eine Rinne. Hat man das Rohr mit dem Absorptionsapparat verbunden, so glüht man zuerst den vorderen, Natronkalk enthaltenden Theil und setzt nach und nach das Glühen der ganzen Länge nach fort.

Bei hohem Stickstoffgehalte kann es eintreten, dass durch die stattfindende Absorption des Ammoniaks die Chlorwasserstoffsäure plötzlich zurücksteigt, wodurch leicht ein Theil derselben in die glühende Röhre gelangt und die Verbrennung misslingt. Es lässt sich dies leicht vermeiden, wenn man die Substanz vorher mit der gleichen Menge gepulvertem Zucker mischt, wodurch das Ammoniakgas mit den gasförmigen Zersetzungsproducten des Zuckers verdünnt und die Absorption weniger heftig wird.

Ferner ist darauf zu achten, dass man, um Dissociation des Ammoniakgases zu verhüten, den vorderen, Natronkalk enthaltenden Theil der Röhre nicht zu stark glüht.

Ist die Verbrennung beendet, so bricht man die ausgezogene Spitze des Verbrennungsrohrs ab und saugt mittelst eines Aspirators kurze Zeit Luft durch die Röhre hindurch.

Um die Menge des gebildeten Chlorammoniums gewichtsanalytisch zu bestimmen, spült man den Inhalt des Absorptionsapparates in eine Porzellanschale und verfährt überhaupt nach S. 91.

194,43 Platin entsprechen 28,02 Stickstoff.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln, welche Salpeter enthalten, wird besonders das von John Ruffle[1])

---

[1]) Journ. of the chem. soc. **1881.** 87.

angegebene Verfahren empfohlen. Derselbe wendet an Stelle des Natronkalks eine Mischung desselben mit Natriumthiosulfat an und benutzt zur Verbrennung ein eisernes Rohr von 56 cm Länge und 1,6 ccm lichter Weite. Man reibt 6 Gewichtstheile Natronkalk mit 7 Gewichtstheilen krystallisirtem Natriumthiosulfat zusammen und mischt die zu untersuchende Substanz (1—1,5 g) mit 1 g eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefelblumen mit gepulverter Holzkohle. Das eiserne Rohr wird in der Art beschickt, dass man zuerst circa 5 g des Gemenges von Natronkalk und Natriumthiosulfat, dann etwa 30 g der Mischung mit der zu verbrennenden Substanz, hierauf wieder das Gemenge von Natronkalk und Natriumthiosulfat und schliesslich reinen Natronkalk einfüllt. Man erhitzt zunächst den Natronkalk zum Rothglühen und schreitet nach und nach fort. Nach 10 Minuten langem Glühen des ganzen Rohres ist die Zersetzung beendet. Das Ammoniak wird von titrirter Säure aufgenommen.

Absolute Bestimmung des Stickstoffs.

Zur Ausführung dieser, ursprünglich von Dumas herrührenden Methode benutzt man ein an einem Ende zugeschmolzenes Verbrennungsrohr von circa 50 cm Länge und 1,3 cm lichter Weite, füllt dasselbe zuerst mit einer etwa 10 cm langen Schicht von grob gekörntem Magnesit, dann mit ebensoviel Kupferoxyd, fügt nun die Substanz mit etwas Kupferoxyd hinzu, mengt und legt eine circa 20 cm lange Kupferspirale vor. Zur Aufnahme des bei der Verbrennung sich bildenden Stickstoffgases dient ein mit Kalilauge resp. Quecksilber gefülltes, birnförmiges Gefäss (Fig. 60), das am oberen Ende mit einem Gasentwickelungsrohr versehen ist, welches während der Verbrennung mit Hülfe eines Quetschhahns geschlossen wird. Ehe man das Gefäss mit der Verbrennungsröhre in Verbindung setzt, erhitzt man zur Entfernung der Luft zunächst die Magnesitschicht und dann den vorderen Theil der Röhre und prüft von Zeit zu Zeit durch Auffangen des Gases in einer kleinen mit Kalilauge gefüllten Röhre, ob

alle Luft verdrängt ist, also vollständige Absorption des Gases stattfindet. Man setzt nun die Verbrennungsröhre mit dem zur Aufnahme des Stickstoffgases bestimmten Apparat in Verbindung, lässt den Magnesit erkalten und beginnt die Verbrennung, indem man zuerst die Kupferspirale zum Rothglühen erhitzt und dann langsam nach dem die Substanz enthaltenden Theil der Röhre vorwärts schreitet. Hat man

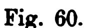


Fig. 60.



schliesslich durch Erhitzen des Magnesits sämmtlichen Stickstoff in den Gasbehälter getrieben, so führt man zur Messung des Volums denselben in ein Eudiometer über. Zu diesem Zwecke setzt man in den Tubulus des Gasbehälters ein Rohr von der Form Fig. 61 ein und giesst so viel Quecksilber in das Rohr, bis die Kalilauge im Gasleitungsrohr oberhalb des Gummischlauches eingetreten ist.

Um das erhaltene Volumen Stickgas in Gewicht umzurechnen, muss dasselbe zunächst auf normale Temperatur und Druck umgerechnet werden.

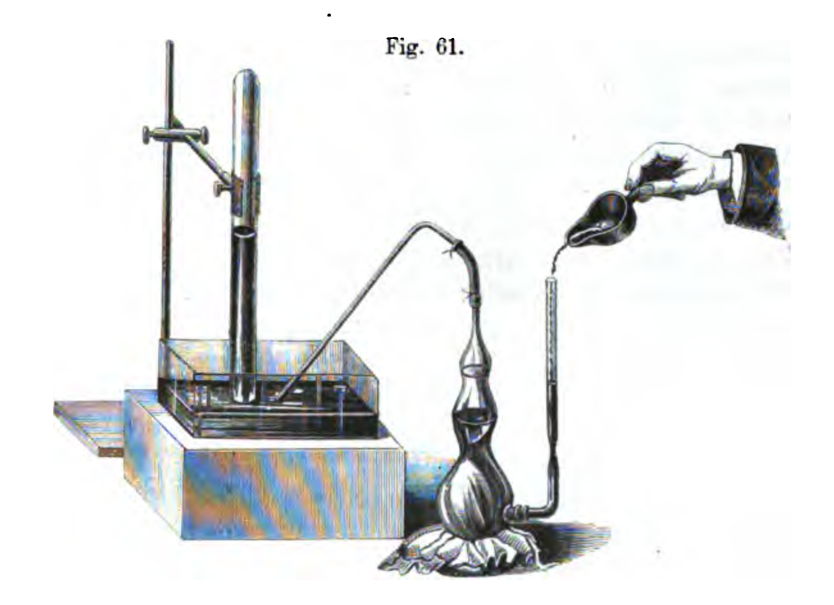
Bezeichnet:

V_1 das unbekannte Volumen Stickstoff bei 0° C. und 760 mm Druck,

V das beobachtete Volumen Stickstoff,
H den beobachteten Barometerstand,
h die Quecksilberhöhe im Eudiometer,
t die Temperatur des Stickstoffgases,
f die Spannung des Wasserdampfes bei t°,
0,003665 den Ausdehnungscoefficient der Gase,
so ist

$$V_1 = \frac{V(H - h - f)}{(1 + 0{,}003665\,t)\,760}$$

Fig. 61.



Hieraus erhält man das Gewicht (P) des Stickstoffs, wenn man den Werth für V_1 mit 0,001256 (dem Gewicht eines Cubikcentimeter Stickstoffgases) multiplicirt.

Anstatt die Kohlensäure durch Erhitzen von Magnesit in der Verbrennungsröhre zu entwickeln, kann man, was vorzuziehen ist, das hintere Ende derselben zu einer Spitze ausziehen und diese mit einem Kohlensäure-Entwickelungsapparat in Verbindung setzen. Man schaltet in diesem Falle zwischen der Verbrennungsröhre und dem Kohlensäureapparat (ausser den nothwendigen Waschflaschen) eine Chlorcalciumröhre ein,

die mit der Verbrennungsröhre durch ein Glasrohr mit Glashahn verbunden ist.

Methode von Zulkowsky.

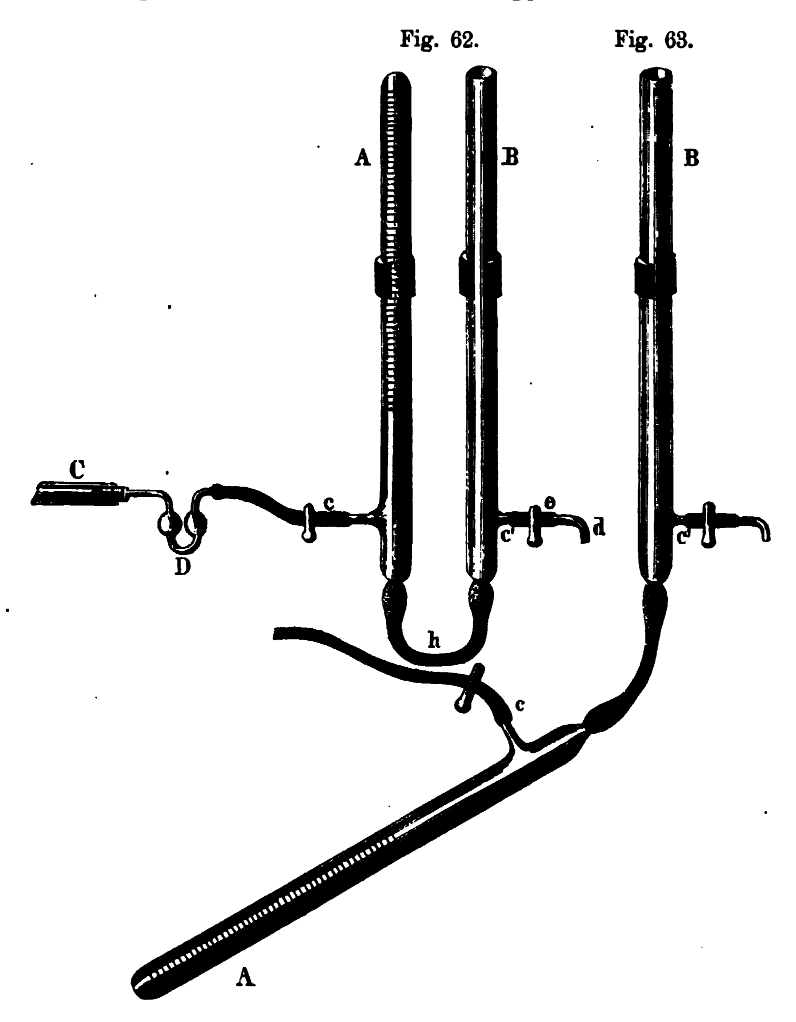
Um die Anwendung von Quecksilber zu vermeiden und das vorhin beschriebene Verfahren zur Stickstoffbestimmung zu vereinfachen, hat Zulkowsky dem zum Auffangen und Messen des Gases bestimmten Apparat eine andere Gestalt gegeben. Zulkowsky benutzt hierzu zwei durch einen Kautschukschlauch mit einander in Verbindung stehende Glasröhren (Fig. 62), von welchen die eine zur Messung des Gases und die andere zur Aufnahme der Kalilauge bestimmt ist. Die seitlich angeschmolzenen Röhrchen *c* und *c'* dienen zur Herstellung der Verbindung mit dem Verbrennungsrohre resp. um aus der nicht graduirten Röhre die Kalilauge abzulassen. Zur Verhütung des Zurücksteigens der Kalilauge in die Verbrennungsröhre ist zwischen letzterer und dem Röhrchen *c* noch ein kleiner mit etwas Quecksilber abgesperrter Kugelapparat *D* eingeschaltet.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man die graduirte Röhre in die in Fig. 63 angedeutete Lage, füllt dieselbe durch Eingiessen in *B* mit Kalilauge und entfernt die Luftbläschen durch Zusammendrücken des Kautschukschlauches. Im Uebrigen manipulirt man wie oben angegeben. Nach Beendigung der Verbrennung bestimmt man die Temperatur der Kalilauge, lässt aus *c'* soviel Kalilauge abfliessen, dass die Flüssigkeit in beiden Röhren gleich hoch steht und liest dann ab.

Schwarz hat die Zulkowsky'sche Methode modificirt; er benutzt zur Bestimmung des Stickstoffs den in Fig. 64 abgebildeten Apparat, dessen Gebrauch sehr einfach ist. Man füllt vor der Verbrennung den mit *e* bezeichneten Ansatz der Messröhre mit Quecksilber, öffnet den Glashahn *b* und giesst in *h* soviel Kalilauge, dass dieselbe in den Trichter *c* eintritt. Man leitet nun die Verbrennung ein, treibt mit Hülfe von Kohlensäure die grösste Menge der Luft aus dem Verbrennungsrohr und lässt dann das Gas durch *e* in den Messapparat

eintreten. Sobald vollständige Absorption stattfindet, also die letzten Spuren von Luft aus dem Apparat entfernt sind,

Fig. 62. Fig. 63.

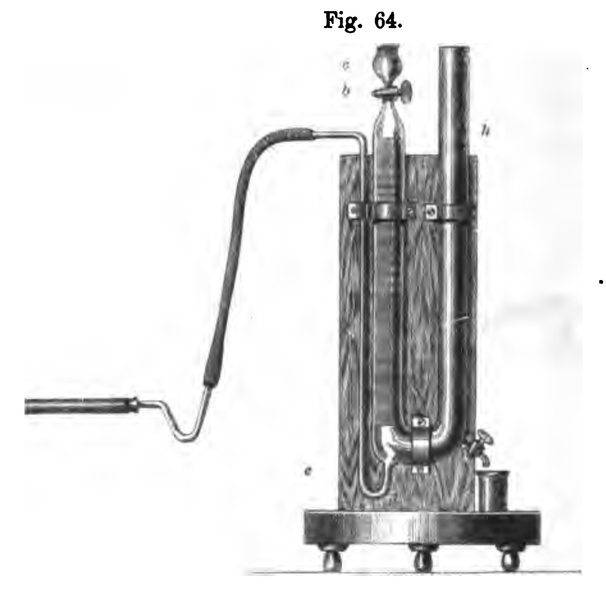


schliesst man den Hahn *b* und beginnt nunmehr die Verbrennung der Substanz.

Nach beendigter Verbrennung und Abkühlung des Apparates stellt man wiederum gleiches Niveau in den beiden Röhren her und verfährt im Uebrigen wie oben angegeben.

Städel empfiehlt zum Aufsammeln des Stickstoffgases den in Fig. 65 abgebildeten Apparat, welcher u. A. den Vorzug besitzt, dass man die Hände nicht mit Kalilauge in Berührung bringt. Man füllt *a* mit Kalilauge (1 Thl. Aetzkali in 3—4 Thln. Wasser) und sperrt *m* mit einem Tropfen Quecksilber ab, verbindet *n* mit der Verbrennungsröhre und treibt zunächst, wie oben angegeben, alle Luft aus derselben.

Fig. 64.

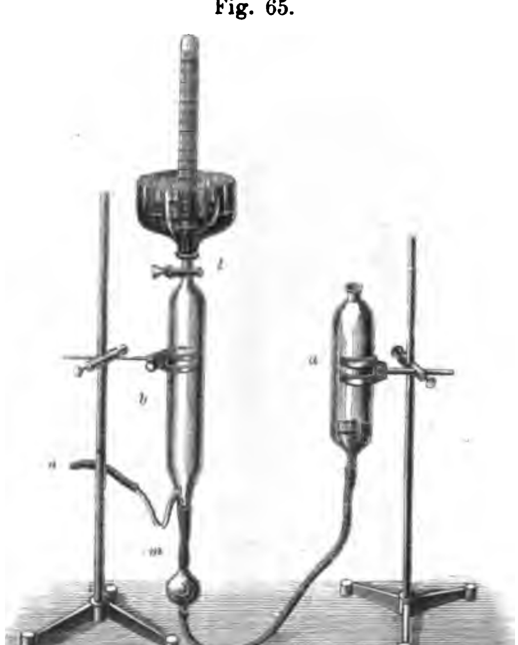


Um sich zu überzeugen, dass das Verbrennungsrohr nur Kohlensäure enthält, lässt man durch Heben von *a* Kalilauge in *b* bis zum Hahn *l* steigen, schliesst alsdann *l* und beobachtet, ob das Gas vollständig absorbirt wird. Ist die Kohlensäure rein, so füllt man das Gefäss *b* vollständig mit Kalilauge, schliesst den Hahn und lässt das durch Verbrennen der Substanz erzeugte Stickstoffgas in *b* eintreten. Nach beendigter Verbrennung öffnet man den Glashahn *l* und führt das Stickstoffgas in die mit Wasser abgesperrte graduirte Röhre über.

Man muss Sorge tragen, dass das Niveau der Flüssigkeit in *a* und der Glashahn *l* ungefähr in gleicher Höhe mit der Verbrennungsröhre sich befinden.

Zur Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniumsalzen und in Ammoniak-Superphosphaten wendet man häufig das Knop-Wagner'sche Verfahren bezw. das von denselben construirte Azotometer an. Die Methode basirt auf der Zersetzung des Ammoniaks mittelst einer Lösung von Natriumhypobromit und Messen des gebildeten Stickstoffs[1]. Zur Darstellung des

Fig. 65.



Natriumhypobromits (Bromlauge) löst man 100 g Natriumhydroxyd in 1¼ Liter Wasser und versetzt unter Umschütteln die abgekühlte Lösung nach und nach mit 25 ccm Brom.

Die Einrichtung des Azotometers ist aus umstehender Fig. 66 ersichtlich. Das mit *A* bezeichnete Glas dient zur Aufnahme der Bromlauge, *a* zur Aufnahme der Ammoniumsalzlösung. *B*, ein wenigstens 4 Liter Wasser fassendes Ge-

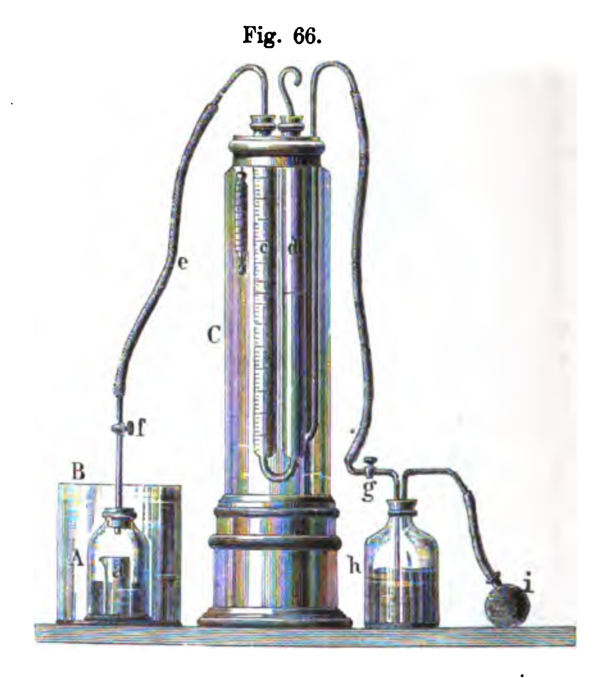
---

[1] $3 NaBrO + 2 NH_3 = 3 NaBr + 2 N + 3 H_2O$.

fäss, bewirkt die Abkühlung des Zersetzungsgefässes; *h* ist mit Wasser gefüllt und dient zur Füllung der beiden Büretten *c* und *d*, welche in einen grösseren, mit Wasser gefüllten Cylinder *C* eingesetzt sind.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in *a* 10 ccm der Lösung des zu prüfenden Ammoniumsalzes und in *A* 50 ccm Bromlauge. Man drückt den Kautschukstopfen in *A*

Fig. 66.



ein und setzt das Glas in das mit Wasser gefüllte Kühlgefäss *B*. Man lockert nun den Glashahn *f*, füllt mit Hülfe von *i* die beiden Büretten mit Wasser und stellt auf Null ein. Nach ungefähr 10 Minuten drückt man den geöffneten Glashahn *f* fest ein und überzeugt sich, ob nach weiteren 5 bis 10 Minuten der Flüssigkeitsspiegel in der Bürette *c* gestiegen ist. In letzterem Falle muss der Glashahn *f* nochmals gelüftet und neuerdings beobachtet werden, bis das Niveau der Flüssigkeit in der Bürette auf Null stehen bleibt. Man öffnet nun *g* und lässt circa 40 ccm Flüssigkeit aus *c* ausfliessen,

nimmt A aus B heraus und bewirkt durch Neigen und Schwenken des ersteren, dass aus a zuerst ein kleiner Theil und nach und nach die ganze Menge der Ammoniumsalzlösung in die Bromlauge gelangt und sich mit dieser vermischt. Durch heftiges Umschütteln der in A befindlichen Flüssigkeit geht die Umsetzung von Ammoniak in Stickstoffgas leicht vor sich; man verfährt in der Art, dass man zunächst den Glashahn f schliesst, alsdann schüttelt, f öffnet und diese Manipulationen so oft wiederholt, bis das Niveau der Flüssigkeit in c nicht mehr heruntergedrückt wird. Ist letzteres der Fall, so stellt man A in das Kühlgefäss B und lässt, nachdem der Inhalt des letzteren die gewöhnliche Temperatur angenommen hat, nach etwa 20 Minuten aus dem Glashahn g soviel Flüssigkeit aus den Büretten auslaufen, dass das Niveau in Beiden gleich hoch steht. Man liest nun das Volumen des Stickstoffgases ab, beobachtet Temperatur und Barometerstand und berechnet das Gewicht des Stickstoffs. Bei der Berechnung kommt u. A. auch diejenige Menge von Stickstoffgas in Betracht, welche in der Bromlauge absorbirt enthalten bleibt. Dietrich hat für diesen speciellen Fall zwei Tabellen entworfen, welche am Schlusse des Buches den anderen Tabellen angereiht sind.

Dietrich gibt folgendes Beispiel der Berechnung an.

Gefunden sei: Stickstoffgas 22 ccm.

Beobachtet: Temperatur 16° C.
Barometerstand 756 mm.

Nach der Dietrich'schen Tabelle I sind in der Zersetzungsflüssigkeit gelöst geblieben 0,58 ccm Stickstoff, das Gewicht von 1 ccm Stickstoffgas beträgt nach Tabelle III 1,15969 mg. In der angewendeten Substanz sind demnach enthalten: 22 + 0,58 = 22,58 ccm = 26,19 mg Stickstoff.

Titrirmethoden.

(Maassanalyse. Volumetrische Analyse.)

Der Unterschied zwischen Maassanalyse und Gewichtsanalyse wurde bereits in der Einleitung präcisirt. Die Bestimmung des Silbers mittelst einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt bildete die erste maassanalytische, von Gay-Lussac herrührende Methode. Da es bei dieser Art von Analysen vorzugsweise auf das Messen der Flüssigkeitsvolumina ankommt, nennt man dieselben Maassanalysen oder Titrirmethoden. Mit der letzteren Bezeichnung steht im Zusammenhange, dass man Lösungen von bestimmter Concentration, also von bekanntem Wirkungswerthe als titrirte Flüssigkeiten bezeichnet. In der Regel wendet man, um Berechnungen zu umgehen, Normallösungen an und gibt nur dann beliebige Concentration, wenn die anzuwendende Substanz sich beim Aufbewahren zersetzt, also den Gehalt, Titer, ändert (empirische Lösungen). Normallösungen sind solche, welche ein Aequivalent der anzuwendenden Substanz, in Grammen ausgedrückt, im Liter enthalten[1]). So enthält die Normaloxalsäure $\frac{125,7}{2} = 62,85$ g krystallisirte Oxalsäure, die Normalchlorwasserstoffsäure = 36,37 g Chlorwasserstoffsäure,

[1]) Als Aequivalent in Grammen ist diejenige Menge eines Körpers zu verstehen, welche 1 g Wasserstoff entweder austauscht, ersetzt oder bindet oder überhaupt, mittelbar oder unmittelbar, in chemische Reaction bringt.

die Normalschwefelsäure $= \frac{97,82}{2} = 48,91$ g Schwefelsäure, die Normalsalpetersäure = 62,89 g Salpetersäure, die Normalkalilauge = 55,99 g Kaliumhydroxyd, Normalhyposulfit = 247,62 g kryst. Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit), Normaljodlösung = 126,54 g Jod im Liter.

Bei einem Gehalt von $^1/_{10}$ Aequivalent einer Substanz im Liter nennt man die Lösung $^1/_{10}$-Normallösung ($^1/_{10}$-Normalthiosulfat = 24,762 g kryst. Thiosulfat (Hyposulfit), bei einem Gehalt von $^1/_{100}$ Aequivalent $^1/_{100}$-Normallösung u. s. f.

Wie schon erwähnt, wird bei der Maassanalyse die Menge des zu bestimmenden Körpers dadurch gefunden, dass man das Volumen des titrirten Reagens misst, welches nöthig ist, um genau die vorhandene Menge des Körpers in eine andere chemische Verbindung überzuführen. Der Punkt, bei welchem die Reaction vollendet ist, muss sich an gewissen Erscheinungen, vorzüglich Farbenveränderungen, erkennen lassen. Bei der Bestimmung der Alkalien durch eine titrirte Säure erkennt man das Ende der Reaction daran, dass z. B. die Farbe der Lackmustinctur, welche der Lösung des zu bestimmenden Alkalis als Indicator hinzugefügt wird, in Violettroth übergeht. Bei anderen Bestimmungsweisen treten andere Farbenveränderungen auf. Die Genauigkeit einer maassanalytischen Methode ist daher u. A. auch von der Beobachtung dieser Farbenveränderungen abhängig; je plötzlicher ein solcher Wechsel der Farbe des angewandten Indicators eintritt, um so genauer müssen auch die Resultate ausfallen. Die Titrirmethoden lassen sich in folgende Gruppen eintheilen.

I.

Sättigungsanalysen.

Hierher gehören:

1) Die Alkalimetrie. Bestimmung der Alkalien durch eine titrirte Säure.

2) Die Acidimetrie. Bestimmung der Säuren durch eine titrirte Alkalilösung.

Bei beiden Methoden führt man die Gehaltsbestimmung durch Neutralisation aus. Zur Erkennung der Vollendung der Neutralisation ist früher ausschliesslich Lackmustinctur als Indicator angewendet worden. Die Anwendung von Lackmus hat aber den Uebelstand, dass bei der Bestimmung von kohlensauren Alkalien die durch Hinzufügen von titrirter Säure freiwerdende Kohlensäure ihrerseits eine Farbenveränderung von Blau in Violett bewirkt, so dass man genöthigt ist, die Kohlensäure durch Kochen der Flüssigkeit auszutreiben. An Stelle der Lackmustinctur sind nach und nach eine Anzahl anderer Farbstoffe in Vorschlag und Anwendung gekommen, welche mehr oder weniger Vorzüge besitzen. Da indess die Lackmustinctur trotz des erwähnten Uebelstandes als Indicator vielfach geschätzt ist, so mögen folgende Bemerkungen über die Bereitung derselben Platz finden. Zur Bereitung der Tinctur dienen die Lackmuswürfel des Handels, welche mit Wasser extrahirt werden. Man filtrirt das Unlösliche ab, versetzt das Filtrat mit etwas Chlorammonium und kocht so lange, als noch ein befeuchtetes rothes Lackmuspapier gebläut wird. Man erhält auf diese Art eine blauviolette Flüssigkeit, welche durch die geringste Menge von Alkali blau und durch Säure roth gefärbt wird. In verschlossenen Flaschen darf man die Lackmustinctur nicht aufbewahren, da sonst Schimmelbildung eintritt; am Besten verschliesst man die Flasche ganz lose mit einem Baumwollenpfropfen. Von den anderen Farbstoffen, welche als Indicatoren zu Sättigungsanalysen empfohlen wurden, mögen folgende besonders erwähnt werden.

Phenolphtaleïn. Man wendet dasselbe in alkoholischer Lösung (1 : 25) an. Fügt man einige Tropfen dieser farblosen Lösung der zu titrirenden Flüssigkeit hinzu, so wird dieselbe durch fixe Alkalien[1]) intensiv roth gefärbt. Durch die geringste Menge freier Säure (auch Kohlensäure) wird die rothe Lösung vollständig entfärbt.

---

[1]) Zum Titriren ammoniakalischer Flüssigkeiten ist Phenolphtaleïn nicht anwendbar.

Methylorange (Dimethylanilinorange) wird durch freie Kohlensäure nur wenig verändert, so dass dieser Indicator auch zur directen Titrirung von kohlensauren Salzen der Alkalien ohne Kochen der Lösungen Verwendung finden kann. Durch Alkalien wird die wässerige, gelbe Lösung nicht verändert, durch freie Säuren geht die Farbe derselben (durch Zwiebelroth) in Nelkenroth über. Man verwendet eine Lösung, welche im Liter 1 g Methylorange enthält, und fügt der zu titrirenden Flüssigkeit auf je 100 ccm derselben nur etwa 4 Tropfen hinzu.

Zur Titration von Alkalien mittelst Oxalsäure kann das Dimethylanilinorange nicht angewendet werden.

Corallin. Die wässerige, mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung wird durch Alkalien roth gefärbt.

Tropäolin (Marke Nr. 000 des Handels), welches sowohl in Wasser als in Alkohol löslich ist. Als Indicator ist eine in der Kälte gesättigte, wässerige Lösung am geeignetsten, welche die zu titrirende saure Flüssigkeit kaum gelblich färbt. Man lässt von der Alkalilösung soviel hinzufliessen, bis die Flüssigkeit plötzlich roth wird. Da freie Kohlensäure auf den Farbstoff nicht einwirkt, so kann man mit Hülfe derselben kohlensaure Alkalien in der Kälte titriren, eine Eigenschaft, welche das Tropäolin beispielsweise mit dem Methylorange gemein hat.

Fluoresceïn. Dieser Farbstoff findet in den Fällen mit Vortheil Anwendung, wo es sich um Titration trüber bezw. gefärbter Flüssigkeiten handelt. Man wendet eine alkoholische, mit Wasser stark verdünnte Lösung desselben an und fügt von dieser soviel der zu titrirenden Flüssigkeit hinzu, bis die grüne Fluorescenz sichtbar wird. Durch freie Säuren verschwindet die Fluorescenz plötzlich und geht die Färbung der Flüssigkeit in Gelb über.

Phenacetolin. Dasselbe löst sich in Alkalihydroxyden mit blassgelber, in Alkalicarbonaten mit intensiv rother Farbe auf. Die alkoholische Lösung des Farbstoffs eignet sich daher

zur Bestimmung von kaustischen und kohlensauren Alkalien nebeneinander. Fügt man zu der Lösung beider soviel Phenacetolin, bis dieselbe blassgelb gefärbt ist, und titrirt mit Schwefelsäure, so geht, sobald das kaustische Alkali neutralisirt ist, die Farbe durch Rosa in Tiefroth und beim weiteren Hinzufügen von Schwefelsäure in Goldgelb über. Die zur Hervorbringung des ersteren Farbenwechsels verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure entsprechen dem Gehalt an Aetzalkali und die übrigen Cubikcentimeter Säure dem Gehalt an Alkalicarbonat.

II.

Oxydations- und Reductionsanalysen.

Zu diesen eignen sich alle diejenigen Oxyde, welche durch Reductionsmittel auf eine bestimmte niedrigere Oxydationsstufe gebracht und sodann durch Oxydationsmittel wieder höher oxydirt werden können. Das Oxydationsmittel wird in Form einer titrirten Flüssigkeit angewandt, aus der verbrauchten Menge derselben ergibt sich der Gehalt an Oxyd. Als Oxydationsmittel sind hauptsächlich Kaliumpermanganat und Jod in Gebrauch. Der Punkt, bei welchem die Oxydation vollendet ist, lässt sich beim Kaliumpermanganat an der rothen Färbung der Flüssigkeit erkennen, welche ein Ueberschuss des Reagens hervorbringt. Bei Anwendung von Jodlösung dient Stärke als Indicator der Vollendung der Oxydation, indem beim kleinsten Ueberschuss von Jod sofort die blaue Färbung der Jodstärke entsteht [1]).

Zu dieser Classe von Analysen gehört z. B. die Bestimmung des Eisens. Das Eisen, welches als Oxydul in Lösung sein, daher eventuell vorher durch Reductionsmittel reducirt

---

[1]) Da Stärkelösungen nicht haltbar sind, so bereitet man eine kleine Menge kurz vor dem Gebrauch. Man übergiesst in einem Reagircylinder eine Messerspitze gepulverter Stärke mit einigen Cubikcentimetern Wasser, schüttelt tüchtig um und verdünnt dann stark mit kochendem Wasser. Beim Kochen erhält man eine durchsichtige Flüssigkeit, welche nicht filtrirt zu werden braucht.

werden muss, wird durch Hinzufügen einer titrirten Lösung von Kaliumpermanganat in Oxydsalz übergeführt. Aus der verbrauchten Menge Kaliumpermanganat lässt sich dann der Eisengehalt leicht berechnen.

III.

Fällungsanalysen.

Zu diesen gehören alle diejenigen Analysen, bei welchen das Ende der Reaction angezeigt wird entweder durch das Aufhören einer durch das Reagens hervorgerufenen Fällung oder auch wohl durch das Eintreten einer solchen.

Zu den Fällungsanalysen gehören z. B. die Eingangs erwähnte Bestimmung des Silbers mittelst titrirter Kochsalzlösung, die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung etc.

Die Instrumente.

Wie oben bereits bemerkt wurde, wird das Wägen fester Körper, welches man bei der Gewichtsanalyse anwendet, bei der Maassanalyse in das Messen der Flüssigkeitsvolumina umgewandelt. Bei der Maassanalyse läuft also alles auf eine Messung hinaus. Wie die Arbeit des Wägens in die des Messens umgewandelt wird, ist leicht verständlich. Löst man z. B. 1 g eines Salzes in 10 Maasstheilen, Cubikcentimetern, Wasser auf und misst mit Hülfe einer graduirten Röhre, Bürette, ein Maasstheil dieser Lösung ab, so enthält dieses $^1/_{10}$ g = 1 dg Salz. Löst man 1 g Salz in 1000 Raumtheilen Wasser, so enthält 1 Raumtheil dieser Lösung $^1/_{1000}$ g oder 1 mg Salz. Macht man die Lösung noch verdünnter, z. B. durch Lösung von 1 g Salz in 10000 oder 100000 Maasstheilen, so kann man auf diese Weise Gewichtsmengen von solcher Kleinheit erhalten, wie sie sich mit Hülfe der Wage nicht bestimmen lassen.

Das Umwandeln des Wägens in Messen setzt ein Maass- und Gewichtssystem voraus, bei welchem die Maasseinheit zur

Gewichtseinheit in einem einfachen Verhältniss steht, wie es beim Decimalsystem der Fall ist.

Will man ein Litermaass, wie es zur Darstellung der titrirten Flüssigkeiten nothwendig ist, herstellen, so wägt man in einem enghalsigen Kolben 1 kg ausgekochtes, destillirtes Wasser von 4° C. ab und bemerkt den Stand der Flüssigkeit durch eine Marke mit dem Diamanten am Halse der Flasche. Bringt man die bis zur Marke mit Wasser von 4° C. gefüllte Flasche in ein Zimmer mit einer Temperatur von etwa 16° C., so wird sich das Wasser nach und nach durch Erwärmen ausdehnen, so dass das Niveau der Flüssigkeit über die Marke steigt.

Es ist selbstverständlich, dass wenn die Literflasche mit Wasser von 16° angefüllt wird, das Gewicht dieser Menge Wasser nicht 1 kg, sondern weniger beträgt. Die Berücksichtigung der Ausdehnung des Wassers ist daher bei der Markirung der Flasche nicht zu umgehen. Setzt man das Volumen von 1 g Wasser bei 4° C. = 1, so ist das Volum des Wassers bei

12° C. = 1,000456
13 „ = 1,000570
14 „ = 1,000703
15 „ = 1,000847
16 „ = 1,000997
17 „ = 1,001162
18 „ = 1,001339
19 „ = 1,001527
20 „ = 1,001731 [1])

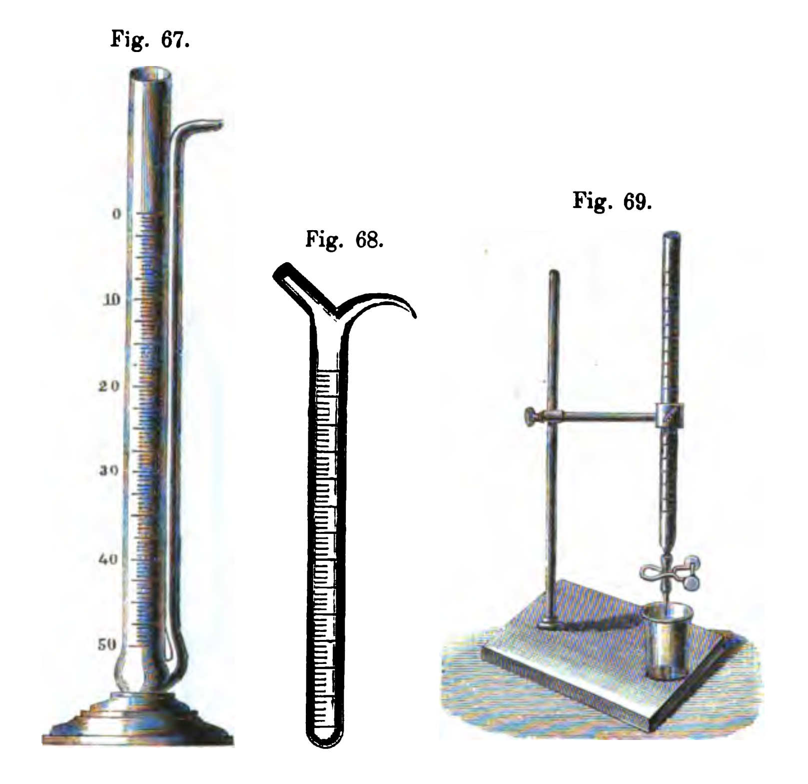
1000 ccm Wasser von 4° dehnen sich, auf 17° erwärmt, auf 1001,16 ccm, auf 20° erwärmt, auf 1001,73 ccm aus.

Bei der Herstellung einer Literflasche ist es aus den angeführten Gründen zweckmässiger, statt Wasser von 4° solches von 16° C. zu verwenden, damit der Fehler durch Temperaturdifferenzen im Arbeitsraum möglichst klein wird. Die

[1]) Aus Landolt-Börnstein's Physikalisch-chemischen Tabellen (bei J. Springer. Berlin).

Literflasche muss einen möglichst engen Hals haben, um den Fehler beim Ablesen nicht zu vergrössern, ferner muss zwischen Glasstopfen und Marke noch genügend Raum sich befinden, um den Inhalt der Literflasche durch Umschütteln mischen zu können. Um an einer Literflasche scharf ablesen

Fig. 67. Fig. 68. Fig. 69.



zu können, bringt man das Auge genau in dieselbe Höhe mit der unteren Flüssigkeitslinie.

Ausser der Literflasche benutzt man noch Flaschen von 500, 250, 200, 100 und 50 g Wasserinhalt. Graduirte Mischflaschen oder Mischcylinder anzuwenden ist wenig empfehlenswerth, da da Ablesen an denselben zu grosse Fehler in sich schliesst.

Zur Bestimmung der bei einer Analyse verbrauchten titrirten Flüssigkeit dienen die Büretten. Die älteste Bürette

ist die von Gay-Lussac construirte Fig. 67, welche heute noch vielfach in Gebrauch ist. Wie die Gay-Lussac'sche Bürette ist auch die sogenannte englische Bürette (Fig. 68) eine Ausgussbürette, welche weniger zerbrechlich ist als die erstere. Mohr construirte die erste Quetschhahnbürette, deren Einrichtung und Anwendung aus Fig. 69 ersichtlich ist. Die Mohr'sche Bürette ist indess des Kautschukver-

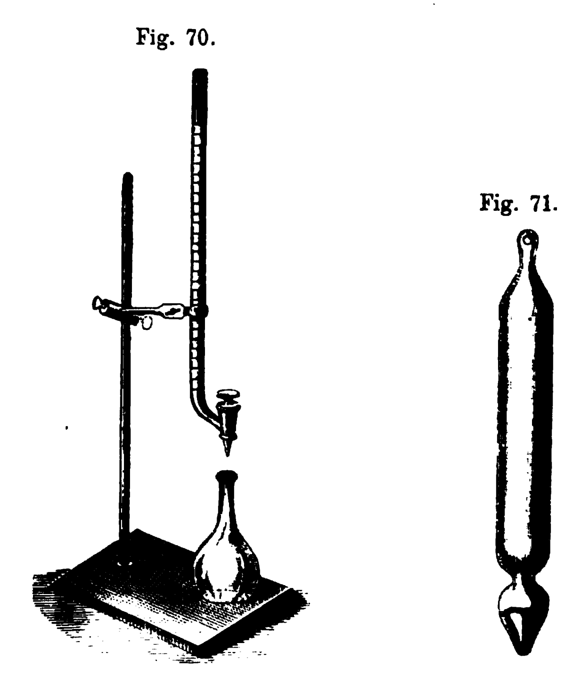


Fig. 70.

Fig. 71.

schlusses wegen für Chamäleon, Jodlösung etc. nicht anwendbar. Geissler gab der Mohr'schen Bürette die in Fig. 70 abgebildete Form, welche ohne Zweifel allen anderen vorzuziehen ist.

In einer engen Röhre bildet eine Flüssigkeit am oberen Rande bekanntlich eine nach unten gebogene, concave Fläche, welche, je nachdem man dieselbe gegen einen dunklen oder hellen Gegenstand hält, ein verschiedenes Aussehen hat. Um nun den untersten Punkt dieser Fläche mit Genauigkeit zu be-

stimmen, bedient man sich verschiedener Mittel. Das schärfste Ablesen erreicht man auf die Art, dass man ein Blatt schwarzes Papier auf ein grösseres weisses Blatt klebt und den schwarzen Theil des Papiers gegen den unteren Punkt der Flüssigkeitsoberfläche hält; es spiegelt sich so die Oberfläche der Flüssig-

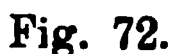


Fig. 72.



keit auf dem weissen Theil des Papiers ab und man ist nun im Stande, den untersten Punkt der concaven Flüssigkeitsfläche mit Genauigkeit zu bestimmen.

Um das Ablesen an Büretten zu erleichtern, hat Erdmann kleine Schwimmer construirt, welche zum Theil mit Quecksilber gefüllt und in die Bürette hineingelassen werden. (Fig. 71.)

Auf dem Schwimmer ist eine feine Marke angebracht, welche zum Beobachten des Standes der Flüssigkeit dient. Man beobachtet also jetzt nicht mehr den Stand der Flüssigkeit in der Bürette selbst, sondern den Stand der Marke und steht die Flüssigkeit in der Bürette auf *0*, wenn die Marke des Schwimmers auf *0* steht, obwohl die Flüssigkeit in der Bürette in der Wirklichkeit über *0* sich erhebt. Da die Lage des Schwimmers aber in allen Fällen dieselbe bleibt, so ist die Ablesung richtig.

Instrumente, welche dazu dienen, bestimmte Mengen irgend einer titrirten Flüssigkeit aus den Standgefässen etc. herauszusaugen, nennt man Pipetten. Die Pipetten besitzen zwei Marken, welche den Inhalt derselben angeben. Man wendet Pipetten von 5, 10, 20, 25, 50 und 100 ccm Inhalt an. Fig. 72 zeigt solche Pipetten auf einem Pipettengestell.

Alkalimetrie.

Bestimmung der Alkalien.

Die Alkalimetrie lehrt, die Menge an kaustischen oder kohlensauren Alkalien in irgend einer Substanz (Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche etc.) zu bestimmen. Die Alkalimetrie kann aber auch auf die Bestimmung der kaustischen und kohlensauren alkalischen Erden, sowie auf Magnesia ausgedehnt werden. Das Princip der Alkalimetrie wurde bereits in der Einleitung angedeutet. Man fügt eine verdünnte Säure von bekanntem Gehalt zu der Lösung der abgewogenen Probe Alkali hinzu, bis Neutralisation eingetreten ist. Den Sättigungspunkt erkennt man mit Hülfe eines Indicators (s. oben).

Zur Herstellung der Normalsäure kann man Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure anwenden. Da Oxalsäure und Schwefelsäure mit Baryum, Strontium und Calcium schwerlösliche bezw. unlösliche Verbindungen eingehen, zur Titrirung derselben also nicht geeignet sind, so ist schliesslich die Anwendung von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure vorzuziehen.

Normaloxalsäure. Die krystallisirte Oxalsäure besteht aus $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Ihr Aequivalentgewicht ist $\frac{125,7}{2} = 62,85$. Man wägt 62,85 g reine krystallisirte Oxalsäure genau ab, bringt dieselbe in eine Literflasche, füllt ungefähr bis zur Hälfte mit Wasser und bewirkt die Lösung der Säure durch

Umschwenken. Nach erfolgter Lösung füllt man den Literkolben bis nahe an die Marke, bringt die Flüssigkeit auf die Temperatur, bei welcher der Kolben geaicht ist, und setzt zuletzt soviel Wasser hinzu, dass der unterste Punkt der concaven Flüssigkeitsoberfläche mit der Marke des Kolbens zusammenfällt.

Normalsalzsäure muss 36,37 g HCl im Liter enthalten. Bei der Herstellung der Normalsäure geht man von der reinen Säure des Handels aus und verdünnt dieselbe mit der nöthigen Menge von Wasser. Um den Gehalt der käuflichen Säure an HCl zu bestimmen, ermittelt man das spec. Gewicht oder die Aräometergrade Beaumé derselben. Hat z. B. die Salzsäure ein spec. Gewicht von 1,108 (entsprechend 14 Bé.), so beträgt der Gehalt an HCl 21,5 %. Zur Herstellung einer Normalsäure müsste man demnach, $\left(\frac{100}{1{,}108} : 21{,}5 = x : 36{,}37\right)$, 152,6 ccm Salzsäure mit 847,4 ccm Wasser verdünnen, um 1 Liter Normalsäure zu erhalten.

Zur Darstellung von Normalsalpetersäure (mit 62,89 g im Liter) und Normalschwefelsäure (mit $\frac{97{,}82}{2} = 48{,}81$ g im Liter) verfährt man wie zur Darstellung der Normalsalzsäure. Es ist unter allen Umständen nothwendig, den Titer der Normalsäuren durch einen besondern Versuch, Urprüfung, genau zu bestimmen. Man geht hierbei in der Regel vom Natriumcarbonat aus, welches durch schwaches Erhitzen von Natriumhydrocarbonat leicht rein darstellbar ist und ermittelt, wie viel Cubikcentimeter der zu prüfenden Säure gebraucht werden, um eine abgewogene (beliebige) Menge von Natriumcarbonat zu neutralisiren. Handelt es sich z. B. um die Urprüfung der Normalsäure, so müssen 1000 ccm derselben, welche 36,37 g Salzsäure enthalten, 52,925 g Natriumcarbonat entsprechen. Zur Neutralisation von 1,056 g Natriumcarbonat, welche beispielsweise zu einem Versuche abgewogen worden sind, müssten, falls die Säure normal ist, 52,925 : 1000 =

1,056 : x = 19,95 ccm Salzsäure verbraucht werden. Werden nun statt 19,95 ccm Salzsäure beispielsweise 19 ccm Salzsäure zur Neutralisation verbraucht und beträgt der Inhalt der Literflasche noch 940 ccm, so müssen dieselben (19 : 19,95 = 940 : x) mit Wasser auf 987 ccm verdünnt werden.

Bei der Ausführung und Berechnung alkalimetrischer Bestimmungen hat man zu erwägen, dass

1 Aequivalentgewicht	Kaliumoxyd	gleich	ist	= 47,01 g,
1 „	Kaliumcarbonat	„	„	= 68,955 g,
1 „	Natriumcarbonat	„	„	= 52,925 g,
1 „	Ammoniak	„	„	= 17,01 g.

Wägt man nun z. B. 4,701 g Kaliumoxyd ab, so würden zur Sättigung dieser Menge 100 ccm Normalsäure nöthig sein. Ist das abgewogene Kaliumoxyd nicht rein, so entspricht die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter Normalsäure dem Gehalt an K_2O. Das K_2O ist bekanntlich nur in seiner Verbindung mit Wasser, als Kaliumhydroxyd (KOH) existenzfähig. Wägt man das KOH im Aequivalentgewicht des K_2O (4,701) ab, so wird jeder verbrauchte Cubikcentimeter Normalsäure 1 % K_2O angeben. Wägt man Kaliumhydroxyd in seinem Aequivalentgewicht 55,99 ab, so geben die verbrauchten Kubikcentimeter Normalsäure den Procentgehalt an KOH an.

Zur Neutralisation von 1 Aequivalentgewicht = 52,925 g Natriumcarbonat ist z. B. ein Aequivalentgewicht = 62,85 g Oxalsäure nöthig. Wägt man daher 5,293 g Natriumcarbonat ab, so sind 100 ccm Oxalsäure zur Sättigung erforderlich; jeder verbrauchte Cubikcentimeter Oxalsäure entspricht also 1 % reinem Natriumcarbonat. Wägt man anstatt 5,293 g Natriumcarbonat 0,5293 g ab, so entspricht jeder verbrauchte Cubikcentimeter Oxalsäure 10 % reinem Natriumcarbonat. Hieraus geht also hervor, dass beim Abwägen der zu prüfenden Substanz in ihrem Aequivalentgewicht jede Berechnung der Analyse umgangen wird.

Bei hygroskopischen Substanzen (z. B. beim Kaliumcarbonat) und solchen, welche Kohlensäure aus der Luft an-

ziehen (KOH, NaOH) oder auch bei der Bestimmung von gelösten Substanzen ist es weder rathsam noch ausführbar, bestimmte Mengen abzuwägen. In solchen Fällen wägt man eine beliebige Menge der zu titrirenden Substanz ab und ermittelt die zur Sättigung derselben erforderliche Anzahl Cubikcentimeter Normalsäure.

Bezeichnet S die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure, so hat man, wenn es sich z. B. um die Bestimmung von KOH im käuflichen Product handelt:

$$1000 : 55{,}99 = S : x.$$

$$x = \frac{55{,}99\ S}{1000}\ g\ KOH.$$

Bezeichnet A das Gewicht der angewandten Probe, so ist

$$A : \frac{55{,}99\ S}{1000} = 100 : x,$$

$$x = \frac{5{,}599\ S}{A}\ \%.$$

Die Bestimmung von kaustischen Alkalien mittelst einer Säure von bekanntem Gehalt ist eine sehr einfache Operation, da man zu der mit einem Indicator (z. B. Lackmustinctur) versetzten Lösung so lange Säure hinzufliessen lässt, bis die blaue Farbe in Violettroth übergeht. Bei der Titration von kohlensauren Alkalien bewirkt, wenn man nicht das Dimethylanilinorange oder Tropäolin als Indicator anwendet, die freiwerdende Kohlensäure schon eine Farbenveränderung, welche der Endreaction gleich kommt. Zur Bestimmung von kohlensauren Alkalien zieht man daher vor, einen Ueberschuss von Normalsäure hinzuzufügen, die Flüssigkeit zur Entfernung der absorbirten Kohlensäure zu kochen und den Ueberschuss an Normalsäure mittelst Normalalkali zurückzutitriren. Mohr wendet hierzu Natronlauge [1]) an. Da indess die Darstellung einer völlig kohlensäurefreien Natronlauge (Kalilauge) unmög-

[1]) An Stelle der Natronlauge ist jedenfalls Kalilauge zu empfehlen, da erstere Glas stark angreift.

lich ist, so wird durch die Anwendung derselben nicht viel gewonnen. Soll die Normalkalilauge der Normalsäure gleichwerthig sein, so muss dieselbe im Liter 55,99 g KOH enthalten. 1 ccm dieser Lösung entspricht also 1 ccm Normalsäure. Man stellt durch Auflösen von 55,99 g gereinigtem KOH in 1 Liter Wasser eine Lösung her, welche annähernd normal ist und prüft dieselbe mit Hülfe einer Normalsäure. Zur Richtigstellung der Lösung verfährt man wie bei Normalsalzsäure angegeben wurde.

An Stelle einer Normalkali- oder Natronlauge ist die Anwendung von Ammoniak bei weitem vorzuziehen, da dasselbe leicht kohlensäurefrei darstellbar ist und keine Kohlensäure aus der Luft anzieht. Da concentrirtere Ammoniakflüssigkeiten indess fortwährend Ammoniak abgeben, so lässt sich kein Normalammoniak von gleichbleibendem Titer herstellen. Man verwendet daher am Besten eine ganz verdünnte Ammoniakflüssigkeit und stellt das Verhältniss zwischen der Normalsäure durch einen besonderen Versuch fest. Eine Ammoniaklösung vom spec. Gewicht 0,9932 (1,6% NH_3 entsprechend) ändert in einer gut verschlossenen Flasche den Titer kaum. Selbstverständlich dürfen nur Flüssigkeiten von gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak titrirt werden.

Handelt es sich um Bestimmung von kaustischen Alkalien neben Alkalicarbonaten, so ermittelt man zunächst die Menge von Normalsäure, welche zur Sättigung der Gesammtmenge des vorhandenen Alkalis erforderlich ist und kocht die Lösung einer zweiten Probe abgewogener Substanz mit Chlorbaryum. Man verfährt in der Art, dass man die Lösung nach dem Kochen auf ein bestimmtes Volumen bringt, den Niederschlag von Baryumcarbonat absitzen lässt und in einer klaren mit der Pipette herausgenommenen Probe der Flüssigkeit das durch Umsetzung entstandene Baryumhydroxyd mit Normalsäure bestimmt (siehe unten). Man kann auch den Niederschlag von Baryumcarbonat filtriren und dasselbe mit Normalsalpetersäure oder Normalsalzsäure titriren (siehe unten).

Bei Anwendung von Phenacetolin als Indicator kann die

Bestimmung von Alkalihydroxyd neben Carbonat in ein und derselben Lösung geschehen.

Zur Bestimmung von **Hydrocarbonaten** versetzt man die Lösung mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und titrirt das gefällte Baryum- bezw. Calciumcarbonat wie oben angegeben.

Kohlensäure.

1) **Bestimmung der Kohlensäure in löslichen Carbonaten.** Die alkalimetrische Bestimmung ist zugleich Kohlensäurebestimmung. Wurden zur Neutralisation einer Menge A eines Carbonats t Cubikcentimeter Normaloxalsäurelösung verbraucht, so hat man, da 1000 ccm = 62,85 g Oxalsäure enthalten und diese 21,945 g Kohlensäure entsprechen:

$$1000 : 21{,}945 = t : y; \; y = \frac{21{,}945\, t}{1000}$$

$$A : \frac{21{,}945\, t}{1000} = 100 : x$$

$$x = \frac{2{,}1945\, t}{A}.$$

Ist die Kohlensäure als Gemenge von Carbonat mit Hydrocarbonat in einer Substanz enthalten, so führt man dieselbe in Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat über und titrirt mit Normalsalpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure.

Ist a der Gehalt an Salpetersäure in 1 ccm, t die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter derselben, so hat man:

$$N_2O_5 : CO_2.$$

$$53{,}91 : 21{,}945 = a\,t : y; \; y = \frac{21{,}945\, a\,t}{53{,}91}$$

$$A : \frac{21{,}945\, a\,t}{53{,}91} = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \,.\, 21{,}945\, a\,t}{53{,}91\, A} \, \%\, CO_2.$$

Zur Analyse von kohlensauren Salzen mit unbestimmtem Gehalt an Kohlensäure, z. B. von Zinkcarbonat, Kupfercar-

bonat, Bleicarbonat, Dolomit u. s. w. gibt Mohr eine Methode an, welche darin besteht, dass man die kohlensaure Verbindung durch Säure zerlegt, die ausgetriebene Kohlensäure in einem geeigneten Apparat von Ammoniak absorbiren lässt, hierauf die Flüssigkeit mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium versetzt und den Niederschlag durch Normalsalpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure bestimmt. Es ist jedoch einfacher und besser in diesen Fällen die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen, welche die Carbonate beim Uebergiessen mit einer Säure erleiden.

Bestimmung der in Wasser absorbirt enthaltenen freien Kohlensäure.

Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern.

Man füllt eine ungefähr 500 ccm fassende, genau ausgemessene Pipette mit dem kohlensäurehaltigen Wasser, lässt hierauf den Inhalt in eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Chlorbaryum laufen und spült die Pipette mit Wasser aus. Der Niederschlag von Baryumcarbonat wird auf einem Filter gesammelt und mit Normalsalpetersäure oder Salzsäure titrimetrisch bestimmt.

Bestimmung der alkalischen Erden (Baryumbestimmung).

Um den Gehalt des Barytwassers an Baryumoxyd zu bestimmen, ermittelt man zuerst das spec. Gewicht desselben, hebt mit der Pipette eine Anzahl Cubikcentimeter heraus, versetzt mit einem Indicator und titrirt mit Normalsalpetersäure oder Salzsäure bis zur Endreaction.

Zur Bestimmung des Baryums in löslichen Salzen desselben versetzt man die Lösung einer abgewogenen Probe mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, erhitzt zum Sieden und wäscht schliesslich den Niederschlag von Baryumcarbonat durch Decantation so lange aus, bis das abfliessende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt. Der in Wasser suspendirte Nieder-

schlag wird mit Normalsäure bis zum Eintreten der Endreaction titrirt.

1 Aeq. Salpetersäure N_2O_5 = 53,91 g oder 62,89 g HNO_3 entspricht 1 Aeq. = 76,41 g BaO = 98,355 g $BaCO_3$.

Bezeichnet t die Anzahl der zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Normalsalpetersäure und a den Gehalt derselben an N_2O_5 in 1 ccm, so hat man z. B. für Baryumcarbonat die Proportion:

$$53{,}91 : 76{,}41 = a\,t : x$$

beziehungsweise

$$62{,}89 : 98{,}355 = a\,t : x.$$

Die Bestimmung von Strontium und Calcium geschieht auf gleiche Weise wie die des Baryums.

Acidimetrie.

Bestimmung der Säuren.

Die Bestimmung einer Säure oder eines sauer reagirenden Salzes geschieht durch Titriren mittelst einer Lösung eines Alkalis von bekanntem Gehalt. Man setzt zu der abgewogenen Probe einen Indicator (siehe Alkalimetrie) und fügt so lange Normalalkalilösung hinzu, bis die Farbenänderung eintritt. Als Normallösung kann man Kalilauge oder Ammoniak anwenden. Ueber die Bereitung derselben wurde oben das Nöthige mitgetheilt.

Bezeichnet:

M das Aequivalentgewicht der zu bestimmenden Säure,

A die zur Probe angewandte Gewichtsmenge derselben,

t die Anzahl der zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Ammoniak,

a den Gehalt an Ammoniak in 1 ccm, so ist:

$$17{,}01 : M = a\,t : y;\; y = \frac{M \,.\, a\,t}{17{,}01}$$

$$A : \frac{M \,.\, a\,t}{17{,}01} = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \,.\, M \,.\, a\,t}{17{,}01\;A}\ \%\ \text{Säure.}$$

Auf diese Weise können folgende Säuren und sauer reagirende Salze bestimmt werden.

	M.
Schwefelsäure, H_2SO_4	48,91
Schwefelsäureanhydrid, SO_3 . . .	39,93
Kaliumhydrosulfat, $KHSO_4$	135,85
Natriumhydrosulfat, $NaHSO_4$ . . .	119,82
Chlorwasserstoffsäure, HCl . . .	36,37
Bromwasserstoffsäure, HBr . . .	80,76
Jodwasserstoffsäure, HJ	127,54
Fluorwasserstoffsäure, HFl . . .	20,06
Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 . . .	53,91
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	50,88
Essigsäureanhydrid, $C_4H_6O_3$ . . .	59,86
Oxalsäureanhydrid, C_2O_3	35,91
Oxalsäure, krystallisirt, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	62,85
Kaliumhydrooxalat, $KHC_2O_4 + H_2O$.	145,77
Weinsäure, krystallisirt, $C_4H_6O_6$ . .	74,82
Weinstein, $KHC_4H_4O_6$	187,67
Citronensäure, $C_6H_8O_7$	63,84

Hat man mehrere Säureproben zu bestimmen, so ist es einfacher, anstatt jede Probe abzuwägen, das spec. Gewicht der Säure zu bestimmen und dieses mit der abgemessenen Menge Cubikcentimeter Säure zu multipliciren.

Bei rohen, gefärbten Essigsorten versetzt man die zu bestimmende Flüssigkeit nicht direct mit dem Indicator, indem hier ein Uebergang der Farbe schwer wahrzunehmen ist, sondern man versetzt allmälig mit Alkali und tröpfelt von Zeit zu Zeit auf den Indicator[1]) auf. Bei sehr gefärbtem Essig ermittelt man den Gehalt besser auf die Art, dass man denselben mit einer titrirten Lösung von Barytwasser versetzt und den Ueberschuss durch Chlorwasserstoffsäure zurücktitrirt.

Bei der Prüfung von rohen Weinsteinen nimmt die Flüssigkeit, wenn man Lackmus als Indicator anwendet, bei der Sättigung anstatt einer violetten eine grüne Färbung an.

Da der Weinstein schwer löslich ist, so muss man die

[1]) Als Indicator wendet man in diesem Falle rothes Lackmuspapier an.

Flüssigkeit nach dem Grünwerden eine Zeit lang erhitzen oder von vorn herein eine heisse Lösung des Weinsteins zur Titration verwenden.

Bestimmung des Kaliums als Kaliumhydrotartrat, Weinstein.

Man versetzt eine abgewogene Menge der Lösung des Kaliumsalzes mit einer Auflösung von Natriumhydrotartrat und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit verdünntem Alkohol, filtrirt den Niederschlag von Kaliumhydrotartrat ab, wäscht aus und löst denselben in heissem Wasser. Die Lösung wird mit einem Alkali von bekanntem Gehalt titrirt.

Bestimmung des Kaliums und Natriums als Kieselfluorkalium oder -natrium.

Versetzt man die Lösung eines Kalium- oder Natriumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss und fügt etwa $^1/_3$ Volumen Alkohol hinzu, so wird das Kalium oder Natrium in Kieselfluormetall übergeführt.

$$2\,KCl + H_2SiFl_6 = K_2SiFl_6 + 2\,HCl$$

$$2\,NaCl + H_2SiFl_6 = Na_2SiFl_6 + 2\,HCl.$$

Der Niederschlag wird mit Alkohol bis zur Entfernung der freien Säure ausgewaschen, mit dem Filter in Wasser suspendirt und nach Hinzufügen eines Indicators mit Normalalkali titrirt. Wurden z. B. t Cubikcentimeter Normalalkali verbraucht, so beträgt der Gehalt an

$$\text{Kalium: } 1000 : \frac{39{,}03}{2} = t : x$$

$$\text{Kaliumoxyd: } 1000 : \frac{47{,}01}{2} = t : x.$$

Oxydations- und Reductionsanalysen.

Das Princip, welches den Oxydations- und Reductionsanalysen zu Grunde liegt, besteht darin, dass man

1) Körper, welche sich höher oxydiren lassen, durch Oxydationsmittel von bekanntem Gehalt bis zur vollständigen Oxydation titrirt,

2) Sauerstoff abgebende Körper zuerst durch eine bestimmte, aber überschüssige Menge eines reducirenden Reagens reducirt und dann den Ueberschuss des Reductionsmittels mit Hülfe eines titrirten Oxydationsmittels zurückbestimmt.

Als Oxydationsmittel werden hauptsächlich Lösungen von Kaliumpermanganat, Jod, Kaliumbichromat und Ferricyankalium und als Reductionsmittel Lösungen von Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit)[1], Arsenigsäureanhydrid, Natriumarsenit, Eisenoxydulsalze und Zinnchlorür angewendet. Die Vollendung der Oxydation eines Körpers bei Anwendung von Kaliumpermanganat wird durch Auftreten der intensiv rothvioletten Färbung, welcher der Lösung dieses Reagens eigen ist, angezeigt. Die Vollendung der Oxydation bei Anwendung von Jodlösung wird daran erkannt, dass die mit Stärke versetzte Flüssigkeit durch den ersten Tropfen überschüssiger Jodlösung durch Bildung blauer Jodstärke intensiv blau gefärbt wird. Indem man je ein bestimmtes Oxydations- und Reductionsmittel mit einander in Verbindung brachte, sind mehrere Gruppen von Methoden

---

[1]) Bunsen wendet schweflige Säure an.

entstanden, von welchen die nachfolgenden die hauptsächlichsten sind:

Kaliumpermanganat gegen Eisenoxydulsalze,
Jodlösung gegen Natriumthiosulfat,
Jodlösung gegen Natriumarsenit.

Kaliumpermanganat gegen Eisenoxydulsalze.

Die Anwendung des Kaliumpermanganats in der Maassanalyse basirt darauf, dass dasselbe an leicht oxydirbare Körper $^5/_7$ seines Sauerstoffs abgibt und in Manganoxydulsalz übergeht (z. B. $10FeO + Mn_2O_7 = 2MnO + 5Fe_2O_3$). Giesst man eine Lösung von Kaliumpermanganat in die Lösung eines oxydirbaren Körpers, so verschwindet die Farbe des ersteren so lange, als noch Oxydation stattfindet. Sowie die Oxydation vollendet ist, bringt der erste überschüssige Tropfen Kaliumpermanganat eine deutliche violette Färbung der Flüssigkeit hervor. Die Körper, welche durch Kaliumpermanganat sich bestimmen lassen, sind meistens Metalle, welche zwei Oxydationsstufen bilden, von denen die niedrige sich durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in die höhere Oxydationsstufe überführen lässt (FeO in Fe_2O_3, Cu_2O in CuO, MnO in MnO_2 etc.). Es ist also das Kaliumpermanganat das Maass des Sauerstoffs, welches nothwendig ist, um das Metall von der niedrigeren auf die höhere Oxydationsstufe zu erheben. Kennt man hiernach die Menge des verbrauchten Kaliumpermanganats, so lässt sich die Menge des Oxyduls leicht berechnen. Da das Kaliumpermanganat zu Manganoxydul reducirt wird, so muss stets freie Säure vorhanden sein, welche dasselbe als Manganoxydulsalz in Lösung hält. Bei der Titrirung mit Kaliumpermanganat dürfen natürlich keine Substanzen in der Lösung vorhanden sein, welche ihrerseits die Uebermangansäure zersetzen, so z. B. freie Alkalien, grössere Mengen von Salzsäure, Salpetersäure, ferner schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff, organische Säuren und andere organische Substanzen.

Da das Kaliumpermanganat in seiner Lösung allmälig

zersetzt wird, so ist man genöthigt, von Zeit zu Zeit den Titer der Lösung durch einen besonderen Versuch festzustellen. Je reiner indess das Kaliumpermanganat ist, desto weniger ändert dasselbe seinen Titer, vorausgesetzt, dass die Lösung in einer gut verschliessbaren Flasche aufbewahrt wird. Man benutzt das krystallisirte Salz des Handels, reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren und löst 5 g Kaliumpermanganat in 1 Liter reinem destillirten Wasser auf. Zur Titerstellung der Lösung eignen sich vorzüglich folgende Körper:

1) metallisches Eisen,
2) Eisen-Ammoniumsulfat,
3) Oxalsäure.

Titerstellung mit Eisen.

Man benutzt in der Regel den im Handel unter dem Namen Blumendraht vorkommenden Eisendraht, welcher im Ganzen circa 0,45 % Verunreinigungen (Kohlenstoff, Mangan. Kupfer etc.) enthält[1]) und löst etwa 0,2—0,25 g desselben in verdünnter Schwefelsäure. Um Oxydation während der Lösung zu verhüten, leitet man einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit und lässt nach erfolgter Lösung sofort die Kaliumpermanganatlösung aus der Bürette bis zum Eintreten der Endreaction hinzufliessen.

Wie aus obiger Formel ersichtlich, entsprechen 10 Aeq. Eisen 1 Aeq. Uebermangansäure oder 279,4 Thle. Eisen = 110,66 Thle. Uebermangansäure. Hieraus berechnet sich leicht

1) der Gehalt an Uebermangansäure in 1 ccm Kaliumpermanganat,

2) wie viel Eisen 1 ccm Kaliumpermanganat entspricht.

Statt Blumendraht (oder auch Klavierdraht) anzuwenden. ist es vorzuziehen, reines metallisches Eisen darzustellen, was leicht ausführbar ist. Man löst in einer gewogenen Platinschale eine beliebige Menge von Eisen-Ammoniumsulfat oder Eisenalaun, etwa 1 g in wenig Wasser, fügt Kaliumoxalat

---

[1]) 1 g Blumendraht entspricht also 0,9955 g Eisen.

hinzu, bis die Flüssigkeit roth (bei Anwendung eines Eisenoxydulsalzes) oder intensiv grün (bei Eisenoxydsalz) gefärbt erscheint und löst dann noch etwa 4—5 g Ammoniumoxalat in der heissen Flüssigkeit auf. Aus der auf 200—250 ccm verdünnten Lösung scheidet man das Eisen durch den galvanischen Strom aus; es genügen hierzu 2 Bunsen'sche Elemente. Nach 1—2 Stunden unterbricht man den Strom, giesst die Flüssigkeit sofort ab und wäscht das auf der Platinschale fest haftende Eisen zuerst mit kaltem Wasser, dann mit reinem starken Alkohol wiederholt aus. Das wenige Minuten im Luftbade bei 89—90° getrocknete Metall wird gewogen und durch Schwefelsäure in Lösung gebracht. Man übergiesst zuerst bei möglichstem Luftabschluss mit verdünnter Säure und fügt dann nach und nach etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit sich erwärmt und die Auflösung rasch von Statten geht. Die heisse Flüssigkeit wird sofort titrirt.

Titerstellung mit Eisenoxydul-Ammoniumsulfat.

Mohr hat dasselbe an Stelle von Eisen oder Oxalsäure zur Titerstellung empfohlen. Da das Salz aber leicht hygroskopisches Wasser in den Krystallen einschliesst, so ist dasselbe zur Titerstellung weniger empfehlenswerth. Das Salz hat die Zusammensetzung $FeSO_4 + (NH_4)_2\ SO_4 + 6H_2O$. Dasselbe enthält also $^1/_7$ seines Gewichts an Eisen. Dividirt man daher die angewandte Menge des Salzes durch 7, so erhält man die Menge Eisen, welche der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Kaliumpermanganat entspricht.

Titerstellung der Oxalsäure.

Die Oxalsäure wird durch Kaliumpermanganat vollständig zu Kohlensäure oxydirt.

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

Man kann zur Titerstellung Normaloxalsäure benutzen oder man löst eine beliebige, abgewogene Menge reiner, krystallisirter Oxalsäure in Wasser, fügt zu der Lösung soviel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dass die Flüssigkeit sich erwärmt und lässt nun aus der Bürette das Kaliumpermanganat hinzufliessen. Man bemerkt zuerst keine Veränderung der Farbe, allmälig beginnt aber die Reaction und die rothe Farbe verschwindet. Je mehr Oxalsäure zersetzt wird, desto rascher verschwindet auch die Farbe des Kaliumpermanganats, bis schliesslich die charakteristische Färbung bestehen bleibt.

W. Hampe hat zur Urprüfung der Chamäleonlösung die wasserfreie Oxalsäure vorgeschlagen, welche sich leicht rein erhalten lässt. Zur Darstellung derselben trocknet man die reine krystallisirte Säure längere Zeit bei 100° C. und sublimirt kleine Portionen in einer Platinschale mit Anwendung eines abgesprengten Becherglases. Die sublimirten seidenglänzenden Krystallnadeln der wasserfreien Säure entfernt man von Zeit zu Zeit aus dem Glase und hebt die Säure, welche stark hygroskopisch ist, in einem Wägeglas mit eingeschliffenem Glasstöpsel (Fig. 6) im Exsiccator auf.

Bei der Berechnung des Titers des Chamäleons ist zu erwägen, dass 62,85 g krystallisirte oder 35,91 g wasserfreie Oxalsäure 55,88 g Eisen entsprechen.

Weitere Anwendbarkeit des Kaliumpermanganats[1]).

Calcium.

Setzt man zu einer calciumhaltigen Flüssigkeit Ammoniak und hierauf einen Ueberschuss einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt, filtrirt vom Calciumoxalat ab und bestimmt in dem Filtrate die überschüssige Menge Oxalsäure mit Per-

[1]) Die Bestimmung des Eisens in Mineralien, ferner die Bestimmung von Mangansuperoxyd im Pyrolusit, von Mangan in Eisenerzen und von organischen Substanzen wurde bereits früher mitgetheilt. (Siehe Spatheisenstein, Braunstein und Analyse der Trinkwässer.)

manganat, so ergibt sich hieraus der Gehalt an Calcium. Man kann auch das Calciumoxalat nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure lösen und den Gehalt an Oxalsäure in der Auflösung durch Chamäleon bestimmen. Bei Ausführung letzterer Methode muss man, um die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Uebermangansäure aufzuheben, eine genügende Menge von Mangansulfat hinzufügen (siehe Spatheisenstein S. 94 Anm. 2).

1 Aeq. Oxalsäure entspricht 1 Aeq. Calcium.

Blei.

Dasselbe kann auf analoge Weise wie Calcium bestimmt werden. Man setzt zu der bleihaltigen Flüssigkeit ein gemessenes Volumen Normaloxalsäure und zwar im Ueberschuss, hierauf Ammoniak und bestimmt im Filtrate die Oxalsäure zurück.

Ferrocyankalium.

Setzt man zu der Lösung von Blutlaugensalz, welche mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, Kaliumpermanganat, so wird dasselbe in Kaliumeisencyanid übergeführt.

$$10\,FeK_4Cy_6 + 2\,KMnO_4 + 16\,HCl = 5\,(Fe_2Cy_6)\,.\,6\,KCy + 12\,KCl + 2\,MnCl_2 + 8\,H_2O.$$

Das Blutlaugensalz wird in Wasser gelöst und die Lösung so stark verdünnt, dass ungefähr 0,1 g des Salzes auf 100 ccm Flüssigkeit kommen. Dann wird stark mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert. Zu dieser Flüssigkeit wird das Permanganat unter Umrühren zugesetzt. Man nimmt die Operation am Besten in einer weissen Porzellanschale vor. Bei dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird die Lösung milchig trübe mit einem Stich ins Blaue. Durch Zusatz von Chamäleon entsteht mit dem gebildeten Kaliumeisencyanid eine gelblichgrüne Farbe, welche das Erscheinen der rothen Farbe des Chamäleons etwas unsicher macht.

Aus der verbrauchten Menge Permanganat berechnet man

erst die demselben entsprechende Menge metallischen Eisens und aus diesem das Ferrocyankalium.

1 Aeq. Eisen entspricht 1 Aeq. Ferrocyankalium.

Enthält die Flüssigkeit ausserdem noch Substanzen, welche auf Permanganat zersetzend einwirken, so versetzt man die angesäuerte Lösung mit Eisenchlorid, wäscht den Niederschlag aus und zersetzt diesen mit Kalilauge, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist. Diese Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Permanganat titrirt.

Salpetersäure.

Man erhitzt die Probe des Nitrats mit einer überschüssigen Menge metallischen Eisens und concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Das Eisen löst sich zu Chlorür, während ein Theil desselben durch die Salpetersäure in Chlorid umgewandelt wird.

$$6\,FeO + N_2O_5 = 2\,NO + 3\,Fe_2O_3.$$

Der Ueberschuss an Chlorür. wird durch Titrirung mit Permanganat ermittelt.

Schwefelwasserstoff.

Fügt man schwefelwasserstoffhaltiges Wasser zu Eisenchlorid, so scheidet sich Schwefel aus und es entsteht eine dem Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Eisenchlorür.

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S.$$

Die Menge des gebildeten Eisenchlorürs wird durch Titrirung mit Chamäleon bestimmt.

Chromsäure.

Chromsäure zersetzt sich in saurer Lösung mit Eisenoxydulsalzen sogleich in Eisenoxydsalz und Chromoxyd.

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3.$$

Bringt man daher Chromsäure mit einer gewogenen, überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes (Eisendoppelsalz) und

Schwefelsäure zusammen, so werden auf 2 Aeq. Chromsäure 6 Aeq. Eisenoxydul oxydirt. Den Rest des überschüssigen Eisenoxyduls findet man durch Titrirung mit Permanganat.

Bestimmung von Eisenoxydsalzen mit Zinnchlorür.

Dieselbe gründet sich auf die Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür:

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2.$$

Man führt die Bestimmung entweder in der Weise aus, dass man genau soviel Zinnchlorür hinzufügt, als zur Reduction erforderlich ist, oder man versetzt mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür und titrirt denselben mit einer Jodlösung zurück.

$$2\,SnCl_2 + 4\,J = SnCl_4 + SnJ_4.$$

Versetzt man die Flüssigkeit vorher mit etwas Stärkelösung, so wird das Ende der Reaction, wenn alles Zinnchlorür in Chlorid und Jodid übergeführt ist, durch das Auftreten von Jodstärke, welche die Flüssigkeit deutlich blau färbt, angezeigt.

Zur Ausführung dieser Methode bedarf man:

1) einer Eisenchloridlösung von bestimmter Stärke. Man bereitet dieselbe, indem man 10 g reines Eisen in Chlorwasserstoffsäure löst und nach und nach zur Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd gepulvertes Kaliumchlorat hinzufügt. Schliesslich kocht man die Flüssigkeit in einem geräumigen Kolben so lange, bis alles Chlor ausgetrieben ist und verdünnt nach dem Erkalten zu 1 Liter.

An Stelle des Eisens kann man auch eine entsprechende Menge von reinem Eisenoxyd (14,284 g) in Chlorwasserstoffsäure lösen und die Lösung zu 1 Liter verdünnen.

Vorzuziehen ist es wohl, eine gewogene Menge von Eisenammoniumsulfat in Wasser zu lösen und die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren. Der Ueberschuss an letzterem wird durch Erhitzen der Flüssigkeit entfernt;

2) einer Zinnchlorürlösung, welche man durch Auflösen von circa 15 g Zinn in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen der Lösung zu 1 Liter erhält;

3) einer Auflösung von Jod in Jodkalium. Diese stellt man durch Lösen von ungefähr 5 g Jod in Jodkaliumlösung und Verdünnen derselben auf 1 Liter dar.

Man stellt nun zuerst das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Jodlösung fest, indem man etwa 2 ccm der ersteren abmisst, einige Tropfen dünne Stärkelösung zufügt und so lange von der Jodlösung aus der Bürette tropfenweise zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit blau wird. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter wird notirt.

Um nun das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Eisenchloridlösung festzustellen, misst man etwa 10 ccm der letzteren in ein Kölbchen ab, versetzt noch mit etwas Chlorwasserstoffsäure und lässt zu der kochenden Lösung aus der Bürette die Zinnchlorürlösung hinzu, bis die gelbe Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit im Kohlensäurestrome versetzt man dieselbe mit Stärkelösung und bestimmt den Ueberschuss des Zinnchlorürs mit Jodlösung.

Da man das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Jodlösung vorher festgestellt hat, so kann man die zur Reduction der Eisenoxydlösung wirklich verbrauchten Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung leicht berechnen, indem man von dem angewandten Zinnchlorür das aus der hinzugefügten Jodlösung berechnete in Abzug bringt.

Die Anwendung der Jodlösung lässt sich umgehen, wenn man zu der reducirenden, in einem geräumigen Kolben befindlichen Lösung vorher Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss, auf je 10 ccm Flüssigkeit etwa 25 ccm Salzsäure, zugibt. Man erhitzt zum Kochen und lässt die Zinnchlorürlösung tropfenweise (unter fortwährendem Erhitzen) hinzufliessen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist.

Da das Zinnchlorür sich beim Aufbewahren langsam oxydirt, so muss vor dem jedesmaligen Gebrauch der Titer

desselben bestimmt werden. Um die Oxydation der Lösung zu verhüten, hat Mohr vorgeschlagen, die Lösung unter einer Schicht Petroleum (etwa 10 mm hoch) aufzubewahren. Die zweckmässigste Einrichtung der hierzu dienenden Standflasche ergibt sich aus Fig. 73.

Die Oxydation des Zinnchlorürs lässt sich auch verhüten, wenn man in die obere Oeffnung der Flasche ein recht-

Fig. 73.



winkelig gebogenes Rohr einsetzt und dieses mit kleinen, mit pyrogallussaurem Kalium getränkten Bimssteinstückchen anfüllt oder, was ebenso einfach als wirksam ist, die Flasche direct mit einem Hahn der Gasleitung verbindet.

Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit) gegen Jodlösung.

Das krystallisirte Natriumhyposulfit besitzt die Zusammensetzung $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. Versetzt man die wässerige Lösung desselben mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so geht dasselbe in Natriumtetrathionat über:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Die gelbe Farbe der Jodlösung verschwindet beim Eintropfen sogleich. Hatte man vorher Stärkelösung [1]) zugefügt, so bleibt die Flüssigkeit so lange farblos, bis alles Natriumthiosulfat in tetrathionsaures Natrium übergeführt ist. Ist die Reaction vollendet, so bringt der nächste Tropfen Jodlösung sogleich die blaue Farbe der Jodstärke hervor.

Bereitung der Natriumthiosulfatlösung. Da ein Molekül Natriumthiosulfat äquivalent ist einem Atom Jod, so löst man, um eine $^1/_{10}$ Normallösung zu erhalten, 24,76 g reines krystallisirtes Natriumthiosulfat in 1 Liter Wasser auf.

Jodlösung. Zur Bereitung von $^1/_{10}$ Normaljodlösung löst man 12,654 g reines trockenes Jod in der Lösung von circa 20 g Jodkalium (welches kein Jodat enthalten darf) und verdünnt zu 1 Liter.

Man prüft zunächst die Natriumthiosulfatlösung gegen Jodlösung, indem man 10—20 ccm der ersteren abmisst, mit Stärke versetzt und Jodlösung bis zum Eintreten der blauen Farbe hinzufliessen lässt. 1 ccm Jodlösung muss 1 ccm Natriumthiosulfat-

---

[1]) Siehe Anmerkung S. 352.

lösung entsprechen. Der Titer der Thiosulfatlösung muss jedesmal durch einen besonderen Versuch festgestellt werden. Man geht hierbei vom *reinen Jod* oder vom *Kaliumbichromat* aus.

Das Jod wird in einer beliebigen Menge (in einem gut verschliessbaren Glase s. S. 7) abgewogen, in Jodkalium (1 Thl. KJ in 10 Thln. H_2O) gelöst und mit so viel der zu prüfenden Thiosulfatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Den Ueberschuss von Thiosulfat bestimmt man mit Jodlösung von

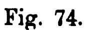
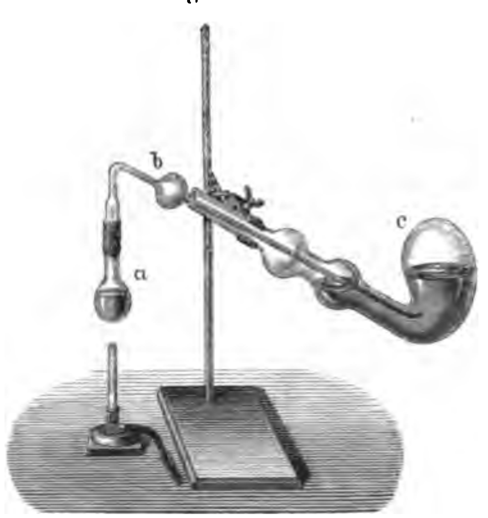


Fig. 74.



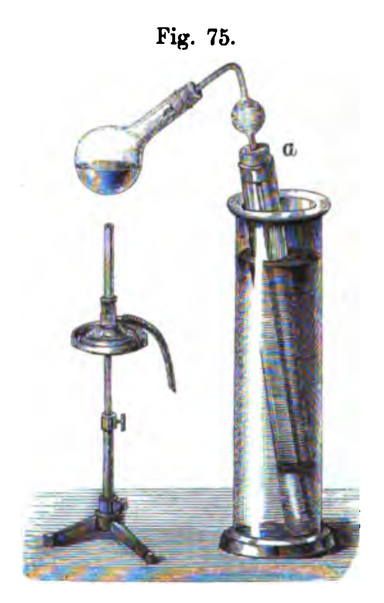
bekanntem Wirkungswerthe zurück. — Die Bestimmung des Titers der Thiosulfatlösung mit Kaliumbichromat gründet sich darauf, dass dasselbe mit concentrirter Salzsäure gekocht 6 Atome Chlor entwickelt, welche aus Jodkaliumlösung eine äquivalente Menge Jod ausscheiden:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 6\,Cl + Cr_2Cl_6 + 2\,KCl + 7\,H_2O$$
$$6\,KJ + 6\,Cl = 6\,J + 6\,KCl.$$

294,68 g $K_2Cr_2O_7$ entsprechen demnach 759,24 g Jod und ein Atom Jod (126,54) entspricht einem Molekül (247,6) Natriumthiosulfit.

Zur Ausführung der Titerstellung wendet man den von Bunsen angegebenen Apparat an (Fig. 74). *a* ist ein kleines Kochkölbchen von etwa 50 ccm Inhalt, welches mit dem pipettenförmigen Gasleitungsrohre *b* verbunden wird. Die Röhre *b* ist am unteren Ende zu einer aufrecht gerichteten Spitze ausgezogen. Die Retorte *c* ist zu 1/3 mit Jodkaliumlösung (1 : 10) angefüllt. Man bringt die abgewogene Menge des gepulverten und getrockneten Kaliumbichromats (etwa 0,05 g) in das Kölbchen *a*, füllt dasselbe bis zu 2/3 mit rauchen-

Fig. 75.



der Chlorwasserstoffsäure, verbindet rasch *a* mit *b* und senkt die Gasleitungsröhre in die Retorte ein. Beim Erwärmen des Kölbchens beginnt die Chlorentwickelung und nach einigen Minuten langem Kochen (es muss etwa 1/3 der Flüssigkeit überdestillirt werden) ist alles Chlor ausgetrieben. Man fasst nun das Rohr bei *b* mit der linken Hand und nimmt dasselbe, während man mit der rechten Hand fortwährend das Kochkölbchen erhitzt, aus der Flüssigkeit heraus. Nach dem Erkalten des Retorteninhaltes spült man die Flüssigkeit in ein Becherglas, lässt aus der Bürette Natriumthiosulfatlösung

hinzufliessen und bestimmt den Ueberschuss mit Jodlösung zurück. Man braucht jetzt nur noch das Verhältniss zwischen Jodlösung und Thiosulfat festzustellen, um die wirklich verbrauchte Menge von Natriumthiosulfat zu erfahren.

Mohr wendet zur Chlordestillation den Fig. 75 abgebildeten Apparat an. Die Gasleitungsröhre wird in eine mit Jodkaliumlösung theilweise gefüllte Glasröhre von 320—340 mm Länge und 25—30 mm Weite eingesenkt, welch' letztere in einem mit Wasser angefüllten grösseren Glascylinder steht. Der Pfropf bei *a* ist nur lose auf die Jodkalium enthaltende Glasröhre aufgesetzt.

Nach beendigter Destillation fasst man die Gasleitungsröhre bei *a* an und zieht dieselbe rasch aus der Flüssigkeit heraus.

Anwendbarkeit der Methode.

Natriumthiosulfat.

Hat man den Titer einer Jodlösung bestimmt, so ist es leicht, umgekehrt mit dieser Jodlösung den Gehalt eines unreinen Natriumthiosulfats oder irgend einer Lösung dieses Salzes von unbekannter Concentration zu bestimmen.

Bezeichnet a den Gehalt an Jod in 1 ccm und t die verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung, so ist

$$2\,J : 2\,Na_2S_2O_3 = a\,t : x \text{ oder}$$
$$2\,J : 2\,S_2O_3 = a\,t : x.$$

Jod.

Anstatt Natriumthiosulfat mit Jodlösung zu titriren, kann man auch umgekehrt Jod mit einer Lösung von Natriumthiosulfat bestimmen, deren Titer auf Kaliumbichromat oder Jod gestellt ist. Hatte man t Cubikcentimeter der Lösung gebraucht und entspricht 1 ccm a Gramm Jod, so waren in dem

zu prüfenden Jod a t Gramm Jod enthalten. Der Gehalt in Procenten bei A Gramm angewandter Substanz beträgt demnach:

$$\frac{100\ a\ t}{A}$$

Chlor.

Um den Gehalt an freiem Chlor in einer Flüssigkeit zu bestimmen, giesst man eine abgemessene Menge derselben in überschüssige Jodkaliumlösung, wodurch eine äquivalente Menge von Jod ausgeschieden wird. Man setzt nun Stärkelösung hinzu und titrirt mit Natriumthiosulfat, bis die blaue Farbe verschwunden ist, oder man entfärbt die Jodlösung zuerst mit einem Ueberschuss von Thiosulfat und titrirt mit Jodlösung von bekanntem Titer zurück.

$$2\,Na_2S_2O_3 : 2\,Cl = a\,t : x$$

$$x = \frac{Cl}{J}\,a\,t$$

oder in Procenten, wenn A Gramm zum Versuch abgewogen wurden:

$$x = \frac{100\,Cl}{A\,.\,J}\,a\,t.$$

Brom.

Man leitet das Brom in Jodkaliumlösung und verfährt wie vorhin.

$$x = \frac{100\,Br}{A\,.\,J}\,a\,t.$$

Chlor und Jod.

Ist ein Gemenge oder eine Verbindung von Chlor und Jod zu bestimmen, so misst man zwei gleiche Maasse der Flüssigkeit ab. Die eine Hälfte wird mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt und mit Silbernitrat gefällt.

Das Gewicht des filtrirten Niederschlages von Chlorsilber und Jodsilber sei A.

In der zweiten Hälfte wird die Jodmenge a t mit Natriumthiosulfat bestimmt, welche dem in dieser Flüssigkeit enthaltenen Chlor und Jod äquivalent ist. Aus beiden Versuchen ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\frac{AgCl}{Cl} x + \frac{AgJ}{J} y = A$$

$$x + y = a\,t \quad (2)$$

$$x = \frac{A - \frac{AgJ}{J} a\,t}{\frac{AgCl}{Cl} - \frac{AgJ}{J}}.$$

Die vorstehende Methode ist nur dann anwendbar, wenn ausser der zu bestimmenden Chlorverbindung keine anderen Chlorverbindungen zugegen sind. Es ist zweckmässiger, in der einen Hälfte der Flüssigkeit das Jod als Jodpalladium zu fällen und den Niederschlag durch Glühen in Palladium (p) überzuführen:

$$Pd : J_2 = p : y$$

$$y = \frac{J_2}{Pd} p.$$

Setzt man den Werth für y in die Gleichung 2 ein, so geht dieselbe über in:

$$\frac{J}{Cl} x + \frac{J_2}{Pd} p = a\,t.$$

Hieraus

$$x = \frac{a\,t - \frac{J_2}{Pd} p}{\frac{J}{Cl}}$$

oder

$$x = \frac{Cl}{J} a\,t - \frac{Cl_2}{Pd} p.$$

Chlor- und Brombestimmung.

Um Brom auf Chlor zu prüfen, löst man es in Jodkalium und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

Ist die Menge des Broms = x
„ „ „ „ Chlors = y, so ist

$$x + y = A$$

$$\frac{J}{Br} x + \frac{J}{Cl} y = a\,t$$

$$x = \frac{a\,t - A \frac{J}{Cl}}{\frac{J}{Br} - \frac{J}{Cl}}$$

Bestimmung der chlorigsauren und unterchlorigsauren Salze.

Unterchlorige Säure, mit Salzsäure versetzt, macht aus Jodkalium 4 Atome Jod frei.

$$Cl_2O + 2\,HCl + 4\,KJ = 4\,KCl + 4\,J + H_2O.$$

Chlorige Säure macht unter gleichen Verhältnissen 8 Atome Jod frei.

$$Cl_2O_3 + 6\,HCl + 8\,KJ = 8\,KCl + 8\,J + 3\,H_2O.$$

Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die Lösung des Salzes mit Jodkalium und fügt Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction hinzu.

Bezeichnet t das Gewicht der angewandten Substanz, so ergibt sich aus der Bestimmung a t der Procentgehalt an

$$\text{unterchloriger Säure} = \frac{100\,Cl_2O}{4\,J\,.\,A}\,a\,t,$$

$$\text{chloriger Säure} = \frac{100\,Cl_2O_3}{8\,J\,.\,A}\,a\,t.$$

Dasselbe Verfahren ist auch zur technischen Bestimmung des Chlorkalks anwendbar. Wendet man so viel von einer

Lösung derselben an, als dem Gewichte $\frac{100\,Cl_2O}{4\,J}$ entspricht, so gibt die Differenz der beiden Titrirungen den Chlorgehalt des Productes unmittelbar in Procenten an.

Chromate.

Wie schon S. 381 erwähnt wurde, zersetzen sich Chromate mit einem Ueberschuss von concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, unter Entwickelung einer bestimmten Menge von Chlorgas, welches in Jodkalium geleitet eine äquivalente Menge von Jod ausscheidet. Bestimmt man letzteres mit Natriumthiosulfat, so ergibt sich die in einer Menge A enthaltene Chromsäure aus der Gleichung:

$$x = \frac{2\,CrO_3}{6\,J}\,a\,t$$

oder in Procenten:

$$x = \frac{200\,CrO_3}{A\,.\,6\,J}\,a\,t.$$

Setzt man $A = \frac{200\,CrO_3}{6\,J}$ d. h. wägt man dieses Gewicht zur Probe ab, so gibt die Zahl a t unmittelbar den Procentgehalt an Chromsäure an. Desgleichen würde die Zahl den Procentgehalt an reinem Kaliumbichromat oder Bleichromat angeben, wenn

$$A = \frac{100\,K_2Cr_2O_7}{6\,J}$$

$$A = \frac{200\,PbCrO_4}{6\,J}$$

betragen würde.

Chlorate.

Zur Bestimmung verfährt man wie vorhin. Die in t Gramm Chlorat enthaltene Menge Chlorsäure x beträgt:

$$x = \frac{100\,Cl_2O_5}{A\,.\,12\,J}\,a\,t.$$

Bleisuperoxyd.

Da

$$PbO_2 + 4\,HCl = PbCl_2 + 2\,Cl + 2\,H_2O$$

gibt, so entsprechen 2 Atome Jod = 1 PbO_2 = 2 Aeq. Sauerstoff. Demnach

$$x = \frac{100\,PbO_2}{A\,.\,2\,J}\,a\,t$$

oder Procente Sauerstoff

$$x = \frac{100\,.\,O}{A\,.\,2\,J}\,a\,t.$$

Mangansuperoxyd.

Mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, zersetzt sich dasselbe wie Bleisuperoxyd. Der Gehalt an Mangansuperoxyd in einer abgewogenen Probe A' beträgt demnach:

$$x = \frac{100\,MnO_2}{A\,.\,2\,J}\,a\,t.$$

In gleicher Weise kann Silbersuperoxyd, Manganoxyd ($Mn_2O_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_2 + 2\,Cl + 3\,H_2O$), Manganoxydoxydul ($Mn_3O_4 + 8\,HCl = 3\,MnCl_2 + 2\,Cl + 4\,H_2O$) etc. bestimmt werden.

Jodate.

Destillirt man Jodsäure oder Jodate mit überschüssiger concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so werden 10 Atome Chlor und 2 Atome Jod frei.

$$J_2O_5 + 10\,HCl = 2\,J + 10\,Cl + 5\,H_2O.$$

x ist also gleich:

$$\frac{100\,J_2O_5}{A\,.\,12\,J}\,a\,t.$$

Selensäure, Mangansäure, Vanadinsäure etc. können ebenso bestimmt werden.

Kupfer.

Versetzt man ein Kupfersalz mit Jodkalium, so entsteht ein Niederschlag von Kupferjodür und eine gleiche Menge Jod, als sich im Kupferjodür befindet, wird frei.

$$2 CuSO_4 + 4 KJ = Cu_2J_2 + 2 J + 2 K_2SO_4.$$

Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat bestimmt.

Schwefelwasserstoff.

Fügt man zu einer schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit Jod, so bildet sich Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel.

$$H_2S + 2 J = 2 HJ + S.$$

Versetzt man nun eine schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit Stärke und fügt Jodlösung hinzu, so tritt nach erfolgter Zersetzung die blaue Farbe der Jodstärke auf. Die Methode liefert indess nur dann gute Resultate, wenn der Gehalt an Schwefelwasserstoff 0,04% nicht übersteigt. Bei höherem Gehalt an Schwefelwasserstoff muss die Flüssigkeit mit einer bestimmten Menge ausgekochten Wassers verdünnt werden.

1 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung entspricht 0,001699 H_2S.

Natriumarsenit gegen Jodlösung.

Chlorometrie.

Jodlösung und eine Lösung von arseniger Säure wirken nicht aufeinander ein. Lässt man Jodlösung auf Natriumarsenit einwirken, so entsteht Natriumarseniat und Jodwasserstoffsäure.

$$Na_3AsO_3 + 2J + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HJ.$$

Die frei werdende Jodwasserstoffsäure wirkt ihrerseits wiederum zersetzend auf das Natriumarsenit unter Bildung von arseniger Säure ein. Da aber letztere durch Jod nicht zu Arsensäure oxydirt wird, so darf die Reaction zwischen Arsenit und Jodlösung nicht in neutraler Flüssigkeit geschehen; man muss eine genügende Menge von Natriumhydrocarbonat hinzufügen, um die Jodwasserstoffsäure in Jodnatrium überzuführen. Versetzt man die alkalische Natriumarsenitlösung mit Stärke, so bringt, sobald die Umsetzung in Natriumarseniat vollendet ist, der erste Tropfen überschüssiger Jodlösung die blaue Färbung der Jodstärke hervor.

Bereitung der ($^1/_{10}$) Normalarsenitlösung.

Man löst 4,942 g reines sublimirtes Arsenigsäureanhydrid (As_2O_3) in ungefähr 10 g Natriumhydrocarbonat auf Zusatz von Wasser auf und verdünnt die Lösung zu 1 Liter.

Bereitung der (1/100) Normaljodlösung.

Sollen 10 ccm Jodlösung 1 ccm Natriumarsenit entsprechen, so müssen 1,2654 g Jod in Jodkalium gelöst und bis zu 1 Liter verdünnt werden.

Da das Jod schwierig ganz rein und trocken darstellbar ist, so muss der Titer der Jodlösung durch einen besonderen Versuch ermittelt werden. Man misst 5—10 ccm der Natriumarsenitlösung ab, versetzt mit Stärke und prüft, wieviel Cubikcentimeter Jodlösung zur Oxydation erforderlich sind. Hatte man 10 ccm Natriumarsenit angewendet und waren zur Oxydation beispielsweise 98 ccm Jodlösung erforderlich, so hat man die Proportion

$$98 : 10 = 1 : \frac{10}{98}$$

1 ccm Jodlösung entspricht also $\frac{10}{98}$ ccm Natriumarsenit.

Anwendbarkeit der Methode.

Arsenigsäureanhydrid.

Die zu untersuchende Säure wird in der Siedhitze in einem Ueberschuss von Natriumhydrocarbonat gelöst, nach dem Erkalten mit Stärke versetzt und durch Jodlösung blau titrirt.

Bezeichnet:

a den Gehalt an Jod in 1 ccm der Jodlösung,
t die verbrauchten Cubikcentimeter derselben,

so hat man die Proportion:

$$J : \frac{1}{4} As_2O_3 = a\,t : x.$$

Um den Gehalt an As_2O_3 im käuflichen Realgar und Auripigment zu bestimmen, kocht man eine abgewogene

Probe mit einem Ueberschuss von Natriumhydrocarbonat, säuert mit Essigsäure an, erwärmt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht und filtrirt vom Schwefelarsen ab. Das Filtrat übersättigt man mit Natriumhydrocarbonat und titrirt nach dem Erkalten mit Jodlösung.

Jod

kann in der Auflösung von Jodkalium, natürlich umgekehrt, mit Natriumarsenit titrirt werden.

$$\frac{1}{4}\, As_2O_3 : J = a\,t : x.$$

Brom.

Dasselbe wirkt auf Natriumarsenit wie Jod, man kann demnach die in einer Glaskugel abgewogene Bromprobe mit einer gemessenen, überschüssigen Menge von Natriumarsenit in Berührung bringen und den nicht zersetzten Theil des letzteren mit Jodlösung zurücktitriren.

Chlor.

Um den Gehalt an Chlor im Chlorwasser zu bestimmen, lässt man eine abgemessene Menge desselben in überschüssige Natriumarsenitlösung fliessen, fügt sodann Stärke hinzu und bestimmt den Ueberschuss von Arsenit durch Jodlösung. Zieht man diese von der ganzen Menge ab, so hat man:

$$\frac{1}{4}\, As_2O_3 : Cl = a\,t : x.$$

Unterchlorige Säure. Chlorkalk. Eau de Javelle.

Der Chlorkalk des Handels enthält neben Calciumhypochlorit Calciumhydroxyd etc. Der Handelswerth desselben wird durch seinen Gehalt an unterchloriger Säure bestimmt.

Mit Natriumarsenit setzt sich das Calciumhypochlorit um zu Natriumarsenit und Chlorcalcium.

$$Na_3AsO_3 + CaOCl_2 = Na_3AsO_4 + CaCl_2.$$

2 Mol. unterchlorige Säure entsprechen 2 Mol. Arsenigsäureanhydrid. Wägt man 0,3537 g Chlorkalk ab, so entspricht jeder verbrauchte Cubikcentimeter Arsenitlösung 0,003537 g Chlor.

Um die Bestimmung auszuführen, wird die abgewogene Chlorkalkprobe in einem Porzellanmörser mit Wasser zerrieben, sodann die ganze Masse in ein Becherglas gespült und Natriumarsenit im Ueberschuss zugefügt. Es entsteht hierbei anfänglich ein weisser Niederschlag, welcher aber bei fernerem Zusatz von Natriumarsenit verschwindet. So lange nicht letzteres im Ueberschuss vorhanden ist, gibt ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier gebracht diesem eine blaue Färbung. Zu der trüben Flüssigkeit wird nun Stärkelösung zugesetzt und hierauf der Ueberschuss von Natriumarsenit mit Jodlösung zurücktitrirt.

Penot fügt zu der Chlorkalklösung nur soviel Normalarsenit als zur Oxydation nothwendig ist und ermittelt die Endreaction auf die Weise, dass er von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung auf Jodkaliumstärkepapier bringt und sich überzeugt, ob dasselbe noch blau gefärbt wird. Anfänglich wird dieses Papier sofort stark gebläut, beim ferneren Zusetzen von Arsenlösung wird die Bläuung des Papiers immer schwächer, bis sie schliesslich nicht mehr eintritt. Man kann den Punkt leicht so genau treffen, dass die Flüssigkeit keinen Ueberschuss von Natriumarsenit enthält, ein Zurücktitriren also überflüssig ist.

Die Penot'sche Methode wird in der Regel angewendet.

Wägt man genau 7,074 g Chlorkalk ab, verdünnt die Lösung auf 1000 ccm und benutzt 50 ccm der Lösung zum Titriren, so geben die verbrauchten Cubikcentimeter Normalarsenit den Procentgehalt des Chlorkalkes an wirksamem Chlor an.

Zur Bereitung des Jodkaliumstärkepapiers rührt man circa 3 g Stärke mit etwa 200 ccm kaltem Wasser an, kocht

und fügt je 1 g Jodkalium und Natriumcarbonat hinzu. Schliesslich verdünnt man auf circa 500 ccm und tränkt mit dieser Lösung Streifen von weissem Druckpapier.

Chromate.

Das Verhalten der Chromate beim Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure wurde an anderer Stelle (S. 381) bereits erläutert. Zur Bestimmung derselben verfährt man wie vorhin.

6 Atome Chlor entsprechen $2 CrO_3 = 1\frac{1}{2} As_2O_3$.

Demnach:

$$1\frac{1}{2} As_2O_3 : 2 CrO_3 = a\,t : x$$

oder auf Kaliumbichromat berechnet:

6 Atome Chlor $= 1 K_2Cr_2O_7 = 1\frac{1}{2} As_2O_3$.

$$1\frac{1}{2} As_2O_3 : K_2Cr_2O_7 = a\,t : x.$$

Chlorate.

Beim Erhitzen von Chloraten mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entweichen wie bei den Chromaten 6 Atome Chlor. Zur Analyse der Chlorate benutzt man den Bunsen-schen oder Mohr'schen Apparat (S. 381 u. 382) und leitet das Chlor in abgemessene, überschüssige Natriumarsenitlösung. Nach beendeter Zersetzung versetzt man mit Stärke und titrirt die nicht oxydirte Menge Arsenit mit Jod zurück.

4 Atome Chlor entsprechen $1 As_2O_3$; 12 Atome Chlor $= 3 As_2O_3$; 12 Atome Chlor entsprechen $1 Cl_2O_5$, demnach entspricht $1 Cl_2O_5 = 3 As_2O_3$.

$$3 As_2O_3 : Cl_2O_5 = a\,t : x.$$

Mangansuperoxyd.

Die abgewogene Menge Braunstein wird mit Salzsäure gekocht und das Chlor in Natriumarsenit geleitet.

1 MnO_2 entspricht 2 Atome Chlor, 1 Cl = $^1/_2$ MnO_2 = $^1/_4$ As_2O_3.

$$^1/_2\,As_2O_3 : MnO_2 = a\,t : x \text{ oder}$$
$$As_2O_3 : 2\,MnO_2 = a\,t : x.$$

Kobaltoxyd.

Dasselbe gibt, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, 2 Atome Chlor.

$$Co_2O_3 + 6\,HCl = 2\,CoCl_2 + Cl_2 + 3\,H_2O.$$

2 Atome Chlor entsprechen 1 Co_2O_3 = $^1/_2$ As_2O_3, demnach:

$$As_2O_3 : 2\,Co_2O_3 = a\,t : x.$$

Schwefelwasserstoff.

Um den Gehalt an H_2S in einem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser zu bestimmen, lässt man eine mit einer Pipette abgemessene Menge desselben in einen Ueberschuss von Natriumarsenit einfliessen.

Fügt man nun Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss hinzu, so wird Arsentrisulfid ausgeschieden. Man bringt die Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen $^1/_2$-Literkolben, füllt bis zur Marke und hebt etwa 100 ccm der klaren Flüssigkeit ab oder filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. In dem aliquoten Theil titrirt man, nach dem Uebersättigen mit Natriumhydrocarbonat, die nicht zersetzte Menge Natriumarsenit mit Jodlösung zurück.

Da

$$As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O$$

gibt, so entspricht 1 As_2O_3 = 3 H_2S.

Antimonoxyd.

In alkalischer Lösung verhält sich dasselbe wie die arsenige Säure, es wird durch Jod in Antimonsäure übergeführt. Man löst das Antimonoxyd in Weinsäure, übersättigt mit Natriumhydrocarbonat und titrirt mit Jodlösung. Brechweinstein

wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumhydrocarbonat versetzt und mit Jodlösung titrirt.

4 Atome Jod entsprechen $1 Sb_2O_3$.

$$4 J : Sb_2O_3 = a t : x \text{ oder}$$

$$4 . 126,54 : 288,46 = a t : x.$$

Für Brechweinstein hat man die Proportion:

$$4 J : 2 KSbOC_4H_4O_6 = a t : x.$$



Fällungsanalysen.

Silberbestimmung mit Kochsalzlösung.

Die Methode basirt auf der Ausscheidung des Silbers als Chlorsilber mittelst einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt. Man setzt die Kochsalzlösung so lange zu der freie Säure enthaltenden Lösung, als noch Chlorsilber gefällt wird. Um diesen Punkt leichter treffen zu können, erwärmt man die Flüssigkeit und schüttelt nach jedesmaligem Zusatz von Kochsalz sehr stark. Das Chlorsilber ballt sich zusammen und die Flüssigkeit wird schnell klar.

Als Normallösung benutzt man eine Kochsalzlösung, welche 5,837 g reines Chlornatrium im Liter enthält. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01076 g Silber.

Silber(Kupfer)bestimmung mit Schwefelcyanammonium.

Volhard hat das Verhalten von Schwefelcyanammonium zur Bestimmung des Silbers benutzt.

$$AgNO_3 + NH_4SCN = AgSCN + NH_4NO_3.$$

Zur Herstellung der Normallösung löst man circa 8 g reines Rhodanammonium in 1 Liter Wasser. Zur Richtigstellung dieser Lösung benutzt man eine abgewogene Menge von reinem Silber, welches man in Salpetersäure löst. Zur Entfernung von salpetriger Säure wird die Flüssigkeit gekocht und nach dem Erkalten zur Titerstellung benutzt. Man

fügt zu der mit Wasser verdünnten Silberlösung eine in der Kälte gesättigte Lösung von Eisenammoniumalaun (auf 200 bis 300 ccm etwa 5 ccm Eisenalaun) und lässt unter stetigem Umrühren aus der Bürette Rhodanammonium einfliessen. Ist alles Silber als weisses Sulfocyansilber ausgeschieden, so erhält die Flüssigkeit (infolge Einwirkung von Rhodanammonium auf das Eisenoxydsalz) eine blassrothe Färbung, welche nicht verschwindet.

In ähnlicher Weise kann auch Kupfer bestimmt werden.

Nach Volhard wird bei Gegenwart von schwefeliger Säure das Kupfer als Rhodankupfer gefällt. Man fügt einen Ueberschuss von Rhodanammonium hinzu und titrirt denselben mit einer Silberlösung von bekannter Concentration zurück.

Ausser der Rhodanammoniumlösung, welche wie oben angegeben dargestellt wird, hat man noch eine Silberlösung nothwendig. Man löst 10,766 g chemisch reines Silber in Salpetersäure, entfernt die salpetrige Säure durch Kochen und verdünnt zu 1 Liter. Die Kupferlösung wird mit schwefeliger Säure im Ueberschuss versetzt, zum Kochen erhitzt, mit einer abgemessenen überschüssigen Menge Rhodanammonium versetzt und nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Man filtrirt einen Theil der Flüssigkeit ab und bestimmt nach Hinzufügen von Eisenammoniumalaun den Ueberschuss von Rhodanammonium mit der Silberlösung zurück, fügt also so lange von letzterer hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist.

Chlorbestimmung mit Silberlösung.

Die Bestimmung von Chlor in löslichen Chlorverbindungen basirt auf demselben Princip wie die Bestimmung von Silber mit Kochsalz. Da indess die Erkennung der Endreaction schwieriger ist als bei der letzteren Bestimmung, so bedient man sich des Kaliumchromats (K_2CrO_4) als Indicator, welches mit Silberlösung einen intensiv rothen Niederschlag von Silberchromat erzeugt. Fügt man zu der Lösung eines Chlorids eine kleine Menge des genannten Salzes, so dass die Flüssig-

keit schwach gelb gefärbt ist und lässt Silbernitrat hinzufliessen, so tritt die Fällung von rothem Silberchromat erst dann dauernd ein, wenn alles Chlor in Chlorsilber umgewandelt ist. Da das Chlorsilber weiss ist, so lässt sich die Bildung von Silberchromat leicht erkennen. Da letzteres in Säuren leicht löslich ist, so darf die Flüssigkeit nicht sauer sein.

107,66 g Silber entsprechen 35,37 g Chlor; man löst 10,766 g Silber in Salpetersäure, entfernt den Ueberschuss an Säure durch Abdampfen und verdünnt die Auflösung des Rückstandes zu 1 Liter. An Stelle des metallischen Silbers kann man natürlich auch eine entsprechende Menge von Silbernitrat = 16,955 g in 1000 ccm Wasser lösen.

Ammoniak, Kali, Natron, Alkalicarbonate, ferner die Carbonate der alkalischen Erden lassen sich sämmtlich auf die Weise bestimmen, dass man dieselben in Chlormetalle überführt und nun das Chlor durch Titriren mit Silberlösung bestimmt. Man übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand in Wasser. Aus dem gefundenen Chlor lässt sich die Menge von Oxyd etc. leicht berechnen.

Die Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure (Cyanmetallen) kann ebenfalls mit einer Silberlösung von bekannter Concentration geschehen. Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und Silberlösung hinzugibt, so entsteht ein Niederschlag, welcher bis zu einer gewissen Grenze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, dann aber auf einmal bei fernerem Zusatz eine nicht mehr verschwindende Trübung veranlasst. Durch Einwirkung des Silbers auf Cyankalium entsteht Cyansilber, welches in Cyankalium so lange löslich ist, bis alles Cyan in die Doppelverbindung Cyansilber-Cyankalium übergeführt ist. Der erste Tropfen überschüssiger Silberlösung wirkt auf das Cyankalium der Doppelverbindung ein und es entsteht eine Trübung von Cyansilber.

$$AgNO_3 + 2\,KCN = AgCN\,.\,KCN + KNO_3$$
$$AgCN\,.\,KCN + AgNO_3 = 2\,AgCN + KNO_3.$$

Hat man der zu bestimmenden Flüssigkeit vorher einige Tropfen Chlornatriumlösung zugesetzt, so erscheint neben dem Cyansilber noch eine Fällung von Chlorsilber, wodurch das Erkennen der Endreaction noch deutlicher wird.

1 Atom Silber entspricht 2 Mol. Cyan bezw. Cyanwasserstoffsäure.

Zink.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks mittelst Schwefelnatrium siehe Zinkblende S. 127.

Schwefelsäure in Sulfaten.

Wildenstein bestimmt die Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen in der Art, dass er eine titrirte Lösung von Chlorbaryum im Ueberschuss zufügt und diesen durch eine Lösung von Kaliumchromat zurücktitrirt. Das Kaliumchromat besitzt bekanntlich eine ausserordentlich stark färbende Kraft und kann man den kleinsten Ueberschuss erkennen, wenn die Titration in einer Porzellanschale ausgeführt wird. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Lösung auf ein Uhrglas und überzeugt sich, ob noch ein Niederschlag von Baryumchromat entsteht oder nicht.

Als Maassflüssigkeit benutzt man eine solche, welche 60,88 g krystallisirtes Chlorbaryum oder eine aliquote Menge im Liter enthält. Die Concentration der Kaliumchromatlösung wählt man so, dass 1 ccm derselben 1 ccm der Chlorbaryumlösung entspricht.

Phosphorsäure in Phosphaten.

Die Methode basirt auf der Fällbarkeit der in essigsaurer Lösung befindlichen Phosphorsäure durch Uranacetat. Der Punkt, wann alle Phosphorsäure in Uranphosphat übergeführt ist, wird durch Kaliumeisencyanür ermittelt. Zur Ausführung der Bestimmung dienen folgende Lösungen:

1) eine Lösung von Uranacetat in Wasser. Man löst ungefähr 38 g krystallisirtes Uranacetat in Wasser, fügt etwa 5 ccm concentrirte Essigsäure hinzu und verdünnt auf 1 Liter. 1 ccm dieser Flüssigkeit entspricht annähernd 0,005 g Phosphorsäure. Da die Lösung beim Stehen basische Salze ausscheidet, so wird dieselbe erst nach einigen Tagen filtrirt und eingestellt;

2) eine Auflösung von Natriumacetat, welche man durch Auflösen von 100 g Natriumacetat in 900 ccm Wasser und Hinzufügen von 100 ccm Essigsäure vom spec. Gewicht 1,04 erhält.

Zur Titrirung von phosphorsauren Alkalien stellt man den Titer der Uranlösung mit krystallisirtem Natriumphosphat. Man stellt entweder eine Lösung von bestimmter Concentration mit 10,087 g Natriumphosphat im Liter her oder man wägt zu jeder Titerstellung eine beliebige Menge des genannten Salzes ab. Zur Titrirung von Calciumphosphat (Bestimmung von Phosphorsäure im Dünger, Superphosphaten etc.) stellt man das Uranacetat auf reines Calciumphosphat. Man hat nämlich constatirt, dass bei der Titrirung von Calciumphosphat mit dem Uranphosphat stets eine geringe Menge von Calciumphosphat mitgefällt wird und führt aus diesem Grunde die Titerstellung unter gleichen Bedingungen aus. Die Calciumphosphatlösung wird erhalten, indem man 5,5 g trockenes neutrales Calciumphosphat in möglichst wenig Salpetersäure löst und die Lösung mit Wasser zu 1 Liter verdünnt. Den Gehalt an Phosphorsäure in dieser Lösung ermittelt man entweder durch Fällen von 50 ccm derselben mit Molybdänlösung oder dadurch, dass man eine abgemessene Menge in einer Platinschale auf Zusatz von Ammoniak verdampft, den Rückstand glüht und das Gewicht desselben bestimmt. Aus dem erhaltenen $Ca_3P_2O_8$ berechnet man die Phosphorsäure.

Um den Titer der Uranlösung festzustellen, versetzt man 50 ccm der Natriumphosphat- oder Calciumphosphatlösung mit 10 ccm Natriumacetatlösung und lässt zu der kalten Flüssigkeit so viel Uranacetat aus der Bürette hinzufliessen, bis fast alle Phosphorsäure als Uranphosphat gefällt ist. Die Flüssig-

keit wird jetzt aufgekocht und ein Tropfen derselben auf einem Porzellandeckel mit frisch gepulvertem Ferrocyankalium zusammengebracht. Die geringste Menge von überschüssiger Uranlösung wird durch eine röthlichbraune Färbung des Pulvers angezeigt. Nach Eintritt dieser Reaction werden die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung abgelesen und hieraus der Titer der Lösung berechnet.

Bei Anwendung der Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten ist es nothwendig, dass man die Titrirung der zu untersuchenden Probe unter denselben Bedingungen (Verdünnung etc.) wie die Titerstellung ausführt. (Siehe hierüber S. 137.)

Tabellen zur Berechnung der Analysen.

	Atom- bezw. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Aluminium	Al 27,04	
Aluminiumoxyd	Al_2O_3 101,96	53,4 Al
Antimon	Sb 120,29	
Antimonoxydantimoniat	SbO_2 152,21	79,028 Sb
Antimonsulfür	Sb_2S_3 336,52	71,49 Sb
Arsen	As 74,9	
Magnesiumpyroarseniat	$Mg_2As_2O_7$ 309,40	48,416 As
		74,208 As_2O_5
		63,891 As_2O_3
Ammoniummagnesiumarseniat	$MgNH_4AsO_4$ 180,69	41,452 As
		63,534 As_2O_5
		54,701 As_2O^3
Arsensulfür	As_2S_3 245,74	60,918 As
		80,442 As_2O_3
Baryum	Ba 136,86	
Baryumsulfat	$BaSO_4$ 232,68	58,819 Ba
		65,67 BaO
		41,18 SO_4
Baryumcarbonat	$BaCO_3$ 196,71	69,574 Ba
		77,688 BaO
Kieselfluorbaryum	$BaSiFl_6$ 279,22	49,015 Ba
		54,731 BaO
Beryllium	Be 9,027	
Blei	Pb 206,39	
Bleioxyd	PbO 222,35	92,822 Pb
Chlorblei	$PbCl_2$ 277,13	74,474 Pb
		80,233 PbO

	Atom- bezw. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Schwefelblei	PbS 238,37	86,584 Pb
		93,279 PbO
Bleisulfat	$PbSO_4$ 302,21	68,293 Pb
		73,574 PbO
Bor	B 10,9	
Borsäure	B_2O_3 69,68	31,286 B
Borfluorkalium	$KBFl_4$ 126,17	8,639 B
		27,613 B_2O_3
Brom	Br 79,76	
Bromsilber	AgBr 187,42	42,556 Br
Cadmium	Cd 111,7	
Cadmiumoxyd	CdO 127,66	87,498 Cd
Schwefelcadmium	CdS 143,68	77,742 Cd
		88,850 CdO
Caesium	Cs 132,7	
Calcium	Ca 39,91	
Calciumoxyd	CaO 55,87	71,433 Ca
Calciumcarbonat	$CaCO_3$ 99,76	40,006 Ca
		56,004 CaO
Calciumsulfat	$CaSO_4$ 135,73	29,404 Ca
		71,162 CaO
Cer	Ce 141,2	
Chlor	Cl 35,37	
Chlorsilber	AgCl 143,03	24,729 Cl
Chrom	Cr 52,45	
Chromoxyd	Cr_2O_3 152,78	68,661 Cr
Baryumchromat	$BaCrO_4$ 253,15	20,719 Cr
		30,176 Cr_2O_3
		39,632 CrO_3
Bleichromat	$PbCrO_4$ 322,68	16,254 Cr
		23,673 Cr_2O_3
		31,092 CrO_3

	Atom- bezw. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Didym	Di 145,0	
Eisen	Fe 55,88	
Eisenoxyd	Fe_2O_3 159,64	70,007 Fe 90,002 FeO
Erbium	E 166	
Fluor	Fl 19,06	
Fluorcalcium	$CaFl_2$ 78,03	48,853 Fl
Gold	Au 196,2	
Indium	In 113,4	
Jod	J 126,54	
Jodsilber	AgJ 234,20	54,031 J
Jodpalladium	PdJ_2 359,28	70,441 J
Iridium	Ir 192,5	
Kalium	K 39,03	
Chlorkalium	KCl 74,40	52,4596 K 63,185 K_2O
Kaliumsulfat	K_2SO_4 173,88	44,893 K 54,0717 K_2O
Kaliumplatinchlorid	K_2PtCl_6 484,71	16,104 K 19,397 K_2O 40,698 KCl 35,875 K_2SO_4
Kobalt	Co 58,6	
Kobaltoxydul	CoO 74,56	78,5904 Co
Kohlenstoff	C 11,97	
Kohlensäure	CO_2 43,89	27,2727 C
Calciumcarbonat	$CaCO_3$ 99,76	43,995 CO_2
Baryumcarbonat	$BaCO_3$ 196,71	22,312 CO_2
Kupfer	Cu 63,18	
Kupferoxyd	CuO 79,14	79,833 Cu
Kupfersulfür	Cu_2S 158,34	79,803 Cu

	Atom- bezw. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Lanthan	La 138,5	
Lithium	Li 7,01	
Chlorlithium	LiCl 42,38	16,5408 Li
		35,370 Li_2O
Lithiumsulfat	Li_2SO_4 109,84	12,764 Li
		27,294 Li_2O
		77,170 LiCl
Magnesium	Mg 23,94	
Magnesiumoxyd	MgO 39,90	60,000 Mg
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$ 221,52	21,614 Mg
		36,024 MgO
Mangan	Mn 54,8	
Mangansulfür	MnS 86,78	63,148 Mn
		81,539 MnO
		90,73 Mn_2O_3
Manganoxyduloxyd	Mn_3O_4 228,24	72,029 Mn
		93,607 MnO
		103,496 Mn_2O_3
Molybdän	Mo 95,9	
Molybdänsulfür	MoS_2 191,84	49,989 Mo
Natrium	Na 22,99	
Chlornatrium	NaCl 58,36	39,393 Na
		53,067 Na_2O
Natriumsulfat	Na_2SO_4 141,80	32,428 Na
		43,681 Na_2O
Nickel	Ni 58,6	
Nickeloxydul	NiO 74,56	78,594 Ni
Niob	Nb 93,7	
Osmium	Os 195	
Palladium	Pd 106,35	

	Atom- bezw. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Phosphor	P 30,96	
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$ 221,52	27,952 P
		63,976 P_2O_5
		85,590 PO_4
Calciumphosphat	$Ca_3P_2O_8$ 309,30	45,815 P_2O_5
		63,233 H_3PO_4
Platin	Pt 194,43	
Quecksilber	Hg 199,8	
Schwefelquecksilber	HgS 231,78	86,202 Hg
Quecksilberchlorür	HgCl 235,17	84,9598 Hg
Rhodium	Rh 102,7	
Rubidium	Rb 85,2	
Ruthenium	Ru 101,41	
Sauerstoff	O 15,96	
Schwefel	S 31,98	
Baryumsulfat	$BaSO_4$ 232,68	13,744 S
		34,322 SO_3
		41,181 SO_4
Selen	Se 78,87	
Silber	Ag 107,66	
Chlorsilber	AgCl 143,03	75,271 Ag
Silicium	Si 28	
Kieselsäure	SiO_2 59,92	46,729 Si
Stickstoff	N 14,01	
Chlorammonium	NH_4Cl 53,38	26,245 N
		31,866 NH_3
Ammoniumplatinchlorid	$(NH_4)_2PtCl_6$ 442,67	6,3299 N
		7,6852 NH_3
		8,1369 NH_4
Strontium	Sr 87,3	
Strontiumsulfat	$SrSO_4$ 183,12	47,673 Sr
		56,389 SrO

	Atom- bezw. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Tantal	Ta 182	
Tellur	Te 127,7	
Thallium	Tl 203,7	
Thorium	Th 231,96	
Titan	Ti 50,25	
Titansäure	TiO_2 82,17	61,154 **Ti**
Uran	Ur 239,8	
Uranoxydul	UrO_2 271,72	88,249 **Ur**
Uranoxyduloxyd	Ur_3O_8 847,08	84,927 **Ur**
Vanadin	V 51,1	56,154 **V**
	V_2O_5 182,00	
Wasserstoff	H 1	
Wasser	H_2O 17,96	11,136 **H**
Wismuth	Bi 208,4	
Wismuthoxychlorid	BiClO 259,72	80,163 **Bi**
Wismuthoxyd	Bi_2O_3 464,68	89,696 **Bi**
Wolfram	W 183,6	
Wolframsäure	WO_3 231,48	79,316 **W**
Yttrium	Y 89,6	
Zink	Zn 64,88	
Zinkoxyd	ZnO 80,84	80,257 **Zn**
Schwefelzink	ZnS 96,86	66,983 **Zn**
Zinn	Sn 118,8	
Zinnoxyd	SnO_2 150,72	78,822 **Sn**
Zirkon	Zr 90,4	
Zirkonerde	ZrO_2 122,32	73,904 **Zr**

Tabelle der Tension des Wasserdampfes für die Temperaturen von 10—25° C.

Temperatur.	*Tension.*
10° C.	9,165 mm
11° „	9,792 „
12° „	10,457 „
13° „	11,162 „
14° „	11,908 „
15° „	12,699 „
16° „	13,536 „
17° „	14,421 „
18° „	15,357 „
19° „	16,346 „
20° „	17,391 „
21° „	18,495 „
22° „	19,659 „
23° „	20,888 „
24° „	22,184 „
25° „	23,550 „

Tabelle zur Berechnung der Härtegrade aus den verbrauchten Cubikcentimetern Seifenlösung.

Verbrauchte Seifenlösung.	*Härtegrade.*
3,4 ccm	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0,25 Härtegrade.

11,3 ccm	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5

Verbrauchte Seifenlösung.	*Härtegrade.*
17,0 ccm	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0,26 Härtegrade.

Verbrauchte Seifenlösung.	*Härtegrade.*
22,6 ccm	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0,27 Härtegrade.

Verbrauchte Seifenlösung.	*Härtegrade.*
33,4 ccm	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,5

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0,29 Härtegrade.

Verbrauchte Seifenlösung.	*Härtegrade.*
43,4 ccm	11,5
45,0 „	12,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0,31 Härtegrade.

Bestimmung des Stickstoffs im Knop-Wagner'schen Azotometer.

Tabelle I für die Absorption des Stickgases

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Bromlauge und 10 ccm H_2O) bei einem spec. Gewicht der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg Stickstoff entsprechen bei einer Entwickelung von 1—100 ccm Gas nach Dietrich.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58	1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

Tabelle II für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff in Milligrammen bei einem Drucke von 720—770 mm Quecksilber und bei den Temperaturen von 10—25° C. nach Dietrich.

mm	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744	mm
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208	10°
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696	11°
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177	12°
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663	13°
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145	14°
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620	15°
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095	16°
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11965	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562	17°
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025	18°
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484	19°
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943	20°
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393	21°
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839	22°
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276	23°
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,078‘5	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708	24°
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134	25°
mm	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744	mm

Tabelle III für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff

in Milligrammen bei einem Drucke von 720—770 mm Quecksilber und bei Temperaturen von 10—25° C. nach Dietrich.

mm	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	mm
10°	1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355	10°
11°	1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829	11°
12°	1,16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294	12°
13°	1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	13°
14°	1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1;17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14°
15°	1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1.16814	1,17127	1.17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15°
16°	1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16°
17°	1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608	17°
18°	1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18°
19°	1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14694	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19°
20°	1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20°
21°	1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385	21°
22°	1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818	22°
23°	1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,11016	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,12936	1,14241	23°
24°	1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659	24°
25°	1,09487	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073	25°
mm	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	mm

Umrechnung von Aräometergraden in specifisches Gewicht[1].

n bezeichnet Anzahl der Aräometergrade. d bezeichnet spec. Gew.

Aräometer nach	Flüssigkeiten schwerer als Wasser	Flüssigkeiten leichter als Wasser
Gay-Lussac. 100gradiges .	$d = \frac{100}{100 - n}$	$d = \frac{100}{100 + n}$
Beaumé. Bei 12,5° C. . .	$d = \frac{145,88}{145,88 - n}$	$d = \frac{145,88}{135,88 + n}$
— Bei 17,5° C. . .	$d = \frac{146,78}{146,78 - n}$	$d = \frac{146,78}{136,78 + n}$
Brix. Bei 15,62° C. . . .	$d = \frac{400}{400 - n}$	$d = \frac{400}{400 + n}$
Beck. Bei 12,5 C. . . .	$d = \frac{170}{170 - n}$	$d = \frac{170}{170 + n}$

Umwandlung der Beaumé'schen Aräometergrade in specifisches Gewicht.

a) Flüssigkeiten schwerer als Wasser. Bei 17,05° C.

Grade	Spec. Gew.	Grade	Spec. Gew.	Grade	Spec. Gew.
0	1,0000	**10**	1,0731	**20**	1,1578
1	1,0068	**11**	1,0810	**21**	1,1670
2	1,0138	**12**	1,0890	**22**	1,1763
3	1,0208	**13**	1,0972	**23**	1,1858
4	1,0280	**14**	1,1054	**24**	1,1955
5	1,0353	**15**	1,1138	**25**	1,2053
6	1,0426	**16**	1,1224	**26**	1,2153
7	1,0501	**17**	1,1310	**27**	1,2254
8	1,0576	**18**	1,1398	**28**	1,2357
9	1,0653	**19**	1,1487	**29**	1,2462

[1]) Die nachfolgenden Tabellen sind den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt u. Börnstein (Berlin 1883. Verlag von J. Springer) entnommen.

Grade	Spec. Gew.	Grade	Spec. Gew.	Grade	Spec. Gew.
30	1,2569	46	1,4564	61	1,7111
31	1,2677	47	1,4710	62	1,7313
32	1,2788	48	1,4860	63	1,7520
33	1,2901	49	1,5012	64	1,7731
34	1,3015	50	1,5167	65	1,7948
35	1,3131	51	1,5325	66	1,8171
36	1,3250	52	1,5487	67	1,8398
37	1,3370	53	1,5652	68	1,8632
38	1,3494	54	1,5820	69	1,8871
39	1,3619	55	1,5993	70	1,9117
40	1,3746	56	1,6169	71	1,9370
41	1,3876	57	1,6349	72	1,9629
42	1,4009	58	1,6533	73	1,9895
43	1,4143	59	1,6721	74	2,0167
44	1,4281	60	1,6914	75	2,0449
45	1,4421				

b) Flüssigkeiten leichter als Wasser. Bei 12,5° C.

Grade	Spec. Gew.	Grade	Spec. Gew.	Grade	Spec. Gew.
10	1,0000	27	0,8957	44	0,8111
11	0,9932	28	0,8902	45	0,8066
12	0,9865	29	0,8848	46	0,8022
13	0,9799	30	0,8795	47	0,7978
14	0,9733	31	0,8742	48	0,7935
15	0,9669	32	0,8690	49	0,7892
16	0,9605	33	0,8639	50	0,7849
17	0,9542	34	0,8588	51	0,7807
18	0,9480	35	0,8538	52	0,7766
19	0,9420	36	0,8488	53	0,7725
20	0,9359	37	0,8439	54	0,7684
21	0,9300	38	0,8391	55	0,7643
22	0,9241	39	0,8343	56	0,7604
23	0,9183	40	0,8295	57	0,7565
24	0,9125	41	0,8248	58	0,7526
25	0,9068	42	0,8202	59	0,7487
26	0,9012	43	0,8156	60	0,7449

Specifisches Gewicht und Procentgehalt verdünnter Schwefelsäure.

Spec. Gewicht bei 15° C., bezogen auf Wasser von 0° = 1.

Grade Beaumé	Spec. Gew. d. 15/0	100 Gew. Thl. enth. H_2SO_4	1 Liter enth. H_2SO_4 in Kilogr.	Grade Beaumé	Spec. Gew. d. 15/0	100 Gew. Thl. enth. H_2SO_4	1 Liter enth. H_2SO_4 in Kilogr.	Grade Beaumé	Spec. Gew. d. 15/0	100 Gew. Thl. enth. H_2SO_4	1 Liter enth. H_2SO_4 in Kilogr.
1	1,007	1,9	0,019	23	1,190	25,8	0,307	45	1,453	55,4	0,805
2	1,014	2,8	0,028	24	1,200	27,1	0,325	46	1,468	56,9	0,835
3	1,022	3,8	0,039	25	1,210	28,4	0,344	47	1,483	58,3	0,864
4	1,029	4,8	0,049	26	1,220	29,6	0,361	48	1,498	59,6	0,893
5	1,037	5,8	0,060	27	1,231	30,9	0,381	49	1,514	61,0	0,923
6	1,045	6,8	0,071	28	1,241	32,2	0,400	50	1,530	62,5	0,956
7	1,052	7,8	0,082	29	1,252	33,4	0,418	51	1,540	64,0	0,990
8	1,060	8,8	0,093	30	1,263	34,7	0,438	52	1,563	65,5	1,024
9	1,067	9,8	0,105	31	1,274	36,0	0,459	53	1,580	67,0	1,059
10	1,075	10,8	0,116	32	1,285	37,4	0,481	54	1,597	68,6	1,095
11	1,083	11,9	0,129	33	1,297	38,8	0,503	55	1,615	70,0	1,131
12	1,091	13,0	0,142	34	1,308	40,2	0,526	56	1,634	71,6	1,170
13	1,100	14,1	0,155	35	1,320	41,6	0,549	57	1,652	73,2	1,210
14	1,108	15,2	0,168	36	1,332	43,0	0,573	58	1,671	74,7	1,248
15	1,116	16,2	0,181	37	1,345	44,4	0,597	59	1,691	76,4	1,292
16	1,125	17,3	0,195	38	1,357	45,6	0,619	60	1,711	78,1	1,336
17	1,134	18,5	0,210	39	1,370	46,9	0,642	61	1,732	79,9	1,384
18	1,142	19,6	0,224	40	1,383	48,3	0,668	62	1,753	81,7	1,432
19	1,152	20,8	0,239	41	1,397	49,8	0,696	63	1,774	84,1	1,492
20	1,162	22,1	0,256	42	1,410	51,2	0,722	64	1,796	86,5	1,554
21	1,171	23,3	0,273	43	1,424	52,6	0,749	65	1,819	89,7	1,632
22	1,180	24,5	0,289	44	1,438	54,0	0,777	66	1,842	100,0	1,842

Specifisches Gewicht und Procentgehalt concentrirter Schwefelsäure.

a) Nach F. Kohlrausch.

Spec. Gew. bei 18° C., bezogen auf Wasser von 4° C. = 1.

Proc. H_2SO_4	Spec. Gew.	Proc. H_2SO_4	Spec. Gew.
90	1,8147	96	1,8372
91	1,8200	97	1,8383
92	1,8249	98	1,8386
93	1,8290	99	1,8376
94	1,8325	100	1,8342
95	1,8352		

b) Nach Lunge und Naef.

Spec. Gew. bei 15° C., bezogen auf Wasser von 4° C. = 1.

Proc. H_2SO_4	Spec. Gew. d. 15/4	Proc. H_2SO_4	Spec. Gew. d. 15/4	Proc. H_2SO_4	Spec. Gew. d. 15/4
90	1,8185	94	1,8372	98	1,8412
90,20*	1,8195	94,84*	1,8387	98,39*	1,8406
91	1,8241	95	1,8390	98,66*	1,8409
91,48*	1,8271	95,97*	1,8406	99	1,8403
92	1,8294	96	1,8406	99,47*	1,8395
92,83*	1,8324	97	1,8410	100,00*	1,8384
93	1,8339	97,70*	1,8413	100,35*	1,8411

Die mit * bezeichneten Werthe sind direct beobachtet.

Specifisches Gewicht und Procentgehalt verdünnter Salpetersäure.

Spec. Gew. bei 0° und 15° C., bezogen auf Wasser von 0°. Die direct gefundenen Werthe sind mit * bezeichnet.

Spec. Gew. bei 0°	Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. HNO_3	Spec. Gew. bei 0°	Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. HNO_3	Spec. Gew. bei 0°	Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. HNO_3
1,559	1,530	100,00	1,455*	1,432*	72,39*	1,300	1,284	45,00
1,559*	1,530*	99,84*	1,450*	1,429*	71,24*	1,291*	1,274*	43,53*
1,558*	1,530*	99,72*	1,444	1,423	69,96	1,280	1,264	42,00
1,557*	1,529*	99,52*	1,441*	1,419*	69,20*	1,274	1,257	41,00
1,551*	1,523*	97,89*	1,435	1,414	68,00	1,267	1,251	40,00
1,548	1,520	97,00	1,430	1,410	67,00	1,260	1,244	39,00
1,544	1,516	96,00	1,425	1,405	66,00	1,253*	1,237*	37,95*
1,542*	1,514*	95,27*	1,420*	1,400*	65,07*	1,240	1,225	36,00
1,537	1,509	94,00	1,415	1,395	64,00	1,234	1,218	35,00
1,533*	1,506*	93,01*	1,413	1,393	63,59	1,226*	1,211*	33,86*
1,520	1,503	92,00	1,404	1,386	62,00	1,214	1,198	32,00
1,526	1,499	91,00	1,400*	1,381*	61,21*	1,207	1,192	31,00
1,522	1,495	90,00	1,393	1,374	60,00	1,200	1,185	30,00
1,521*	1,494	89,56*	1,391*	1,372*	59,59*	1,194	1,179	29,00
1,514	1,488	88,00	1,387	1,368	58,88	1,187*	1,172*	28,00*
1,513*	1,486*	87,45*	1,382	1,363	58,00	1,180	1,166	27,00
1,507*	1,482*	86,17*	1,376	1,358	57,00	1,171*	1,157*	25,71*
1,503	1,478	85,00	1,371*	1,353*	56,10	1,153	1,138	23,00
1,499	1,474	84,00	1,365	1,346	55,00	1,132	1,120	20,00
1,495	1,470	83,00	1,359	1,341	54,00	1,115*	1,105*	17,47*
1,492	1,467	82,00	1,358	1,339	53,81	1,099	1,089	15,00
1,488*	1,463*	80,96*	1,353	1,335	53,00	1,085	1,077	13,00
1,484	1,460	80,00	1,349*	1,331*	52,33*	1,075*	1,067*	11,41*
1,481	1,456	79,00	1,341*	1,323*	50,99*	1,050*	1,045*	7,22*
1,476	1,451	77,66	1,334	1,317	49,97	1,026	1,022	4,00
1,469	1,445	76,00	1,328	1,312	49,00	1,013	1,010	2,00
1,465	1,442	75,00	1,321	1,304	48,00	1,000	0,999	0,00
1,462	1,438*	74,01*	1,315*	1,298	47,18*			
1,457	1,435	73,00	1,312	1,295	46,64			

Specifisches Gewicht und Procentgehalt wässeriger Chlorwasserstoffsäure.

Grade Beaumé	Spec. Gew. bei 15°	Proc. HCl	Grade Beaumé	Spec. Gew. bei 15°	Proc. HCl
1	1,007	1,5	17	1,134	26,6
2	1,014	2,9	18	1,143	28,4
3	1,022	4,5	19	1,152	30,2
4	1,029	5,8	19,5	1,157	31,2
5	1,036	7,3	20	1,161	32,0
6	1,044	8,9	20,5	1,166	33,0
7	1,052	10,4	21	1,171	33,9
8	1,060	12,0	21,5	1,175	34,7
9	1,067	13,4	22	1,180	35,7
10	1,075	15,0	22,5	1,185	36,8
11	1,083	16,5	23	1,190	37,9
12	1,091	18,1	23,5	1,195	39,0
13	1,100	19,9	24	1,199	39,8
14	1,108	21,5	24,5	1,205	41,2
15	1,116	23,1	25	1,210	42,4
16	1,125	24,8			

Specifisches Gewicht und Procentgehalt von Kali- und Natronlauge.

a) Von Kalilauge.

Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH	Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH	Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH
1,009	1	1,230	25	1,525	49
1,017	2	1,241	26	1,539	50
1,025	3	1,252	27	1,552	51
1,033	4	1,264	28	1,565	52
1,041	5	1,276	29	1,578	53
1,049	6	1,288	30	1,590	54
1,058	7	1,300	31	1,604	55
1,065	8	1,311	32	1,618	56
1,074	9	1,324	33	1,630	57
1,083	10	1,336	34	1,642	58
1,092	11	1,349	35	1,655	59
1,101	12	1,361	36	1,667	60
1,110	13	1,374	37	1,681	61
1,119	14	1,387	38	1,695	62
1,128	15	1,400	39	1,705	63
1,137	16	1,412	40	1,718	64
1,146	17	1,425	41	1,729	65
1,155	18	1,438	42	1,740	66
1,166	19	1,450	43	1,754	67
1,177	20	1,462	44	1,768	68
1,188	21	1,475	45	1,780	69
1,198	22	1,488	46	1,790	70
1,209	23	1,499	47		
1,220	24	1,511	48		

b) Von Natronlauge.

Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. NaHO	Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. NaHO	Spec. Gew. bei 15°	Gew. Proc. NaHO
1,012	1	1,279	25	1,529	49
1,023	2	1,290	26	1,540	50
1,035	3	1,300	27	1,550	51
1,046	4	1,310	28	1,560	52
1,058	5	1,321	29	1,570	53
1,070	6	1,332	30	1,580	54
1,081	7	1,343	31	1,591	55
1,092	8	1,353	32	1,601	56
1,103	9	1,363	33	1,611	57
1,115	10	1,374	34	1,622	58
1,126	11	1,384	35	1,633	59
1,137	12	1,395	36	1,643	60
1,148	13	1,405	37	1,654	61
1,159	14	1,415	38	1,664	62
1,170	15	1,426	39	1,674	63
1,181	16	1,437	40	1,684	64
1,192	17	1,447	41	1,695	65
1,202	18	1,457	42	1,705	66
1,213	19	1,468	43	1,715	67
1,225	20	1,478	44	1,726	68
1,236	21	1,488	45	1,737	69
1,247	22	1,499	46	1,748	70
1,258	23	1,509	47		
1,269	24	1,519	48		

Specifisches Gewicht und Gewichtsprocente wässeriger Ammoniaklösungen.

Spec. Gewicht bei 14° C., bezogen auf Wasser von 14° C. = 1.

Spec. Gew.	Proc. NH_3	Spec. Gew.	Proc. NH_3	Spec. Gew.	Proc. NH_3	Spec. Gew.	Proc. NH_3	Spec. Gew.	Proc. NH_3	Spec. Gew.	Proc. NH_3
0,8844	36,0	0,8976	30,0	0,9133	24,0	0,9314	18,0	0,9520	12,0	0,9749	6,0
0,8848	35,8	0,8981	29,8	0,9139	23,8	0,9321	17,8	0,9527	11,8	0,9757	5,8
0,8852	35,6	0,8986	29,6	0,9145	23,6	0,9327	17,6	0,9534	11,6	0,9765	5,6
0,8856	35,4	0,8991	29,4	0,9150	23,4	0,9333	17,4	0,9542	11,1	0,9773	5,4
0,8860	35,2	0,8996	29,2	0,9156	23,2	0,9340	17,2	0,9549	11,2	0,9781	5,2
0,8864	35,0	0,9001	29,0	0,9162	23,0	0.9347	17,0	0,9556	11,0	0,9790	5,0
0,8868	34,8	0,9006	28,8	0,9168	22,8	0.9353	16,8	0,9563	10,8	0,9799	4,8
0,8872	34,6	0,9011	28,6	0,9174	22,6	0,9360	16,6	0,9571	10,6	0,9807	4,6
0,8877	34,4	0,9016	28,4	0,9180	22,4	0,9366	16,4	0,9578	10,4	0,9815	4,4
0,8881	34,2	0,9021	28,2	0,9185	22,2	0,9373	16,2	0,9586	10,2	0,9823	4,2
0,8885	34,0	0,9026	28,0	0,9191	22,0	0,9380	16,0	0,9593	10,0	0,9831	4,0
0,8889	33,8	0,9031	27,8	0,9197	21,8	0,9386	15,8	0,9601	9,8	0,9839	3,8
0,8894	33,6	0,9036	27,6	0,9203	21,6	0,9393	15,6	0,9608	9,6	0,9847	3,6
0,8898	33,4	0,9041	27,1	0,9209	21,4	0,9400	15,4	0,9616	9,4	0,9855	3,4
0,8903	33,2	0,9047	27,2	0,9215	21,2	0,9407	15,2	0.9623	9,2	0,9864	3,2
0,8907	33,0	0,9052	27,0	0,9221	21,0	0,9414	15,0	0,9631	9,0	0,9873	3,0
0,8911	32,8	0,9057	26,8	0,9227	20,8	0,9420	14,8	0,9639	8,8	0,9882	2,8
0,8916	32,6	0,9063	26,6	0,9233	20,6	0,9427	14,6	0,9647	8,6	0,9890	2,6
0,8920	32,4	0,9068	26,4	0,9239	20,4	0,9434	14,4	0,9654	8,4	0,9899	2,4
0,8925	32,2	0,9073	26,2	0,9245	20,2	0,9441	14,2	0,9662	8,2	0,9907	2,2
0,8929	32,0	0,9078	26,0	0,9251	20,0	0,9449	14,0	0,9670	8,0	0,9915	2,0
0,8934	31,8	0,9083	25,8	0,9257	19,8	0,9456	13,8	0,9677	7,8	0,9924	1,8
0,8938	31,6	0,9089	25,6	0,9264	19,6	0,9463	13,6	0,9685	7,6	0,9932	1,6
0,8943	31,4	0,9094	25,4	0,9271	19,4	0,9470	13,4	0,9693	7,4	0,9941	1.4
0,8948	31,2	0,9100	25,2	0,9277	19,2	0,9477	13,2	0,9701	7,2	0,9950	1,2
0,8953	31,0	0,9107	25,0	0,9283	19,0	0,9484	13,0	0,9709	7,0	0,9959	1,0
0,8957	30,8	0,9111	24,8	0,9289	18,8	0,9491	12,8	0,9717	6,8	0,9967	0,8
0,8962	30,6	0,9116	24,6	0,9296	18,6	0,9498	12,6	0,9725	6,6	0,9975	0,6
0,8967	30,4	0,9122	24,4	0,9302	18,4	0,9505	12,4	0,9733	6,4	0,9983	0,4
0,8971	30,2	0,9127	24,2	0,9308	18,2	0,9512	12,2	0,9741	6,2	0,9991	0,2

Register.

Aluminium.

Antimon.

Arsen.

Baryum.

Blei.

Bor.

Brom.

Cadmium.

Calcium.

Chlor.

Chrom.

Eisen.

Fluor.

Gold.

Jod.

Kalium.

Kobalt.

Kohlenstoff.

Kupfer.

Lithium.

Magnesium.

Mangan.

Molybdän.

Natrium.

Nickel.

Phosphor.

Quecksilber.

Sauerstoff.

Schwefel.

Selen.

Silber.

Silicium.

Stickstoff.

Strontium.

Tellur.

Titan.

Uran.

Vanadin.

Wasserstoff.

Wismuth.

Wolfram.

Zink.

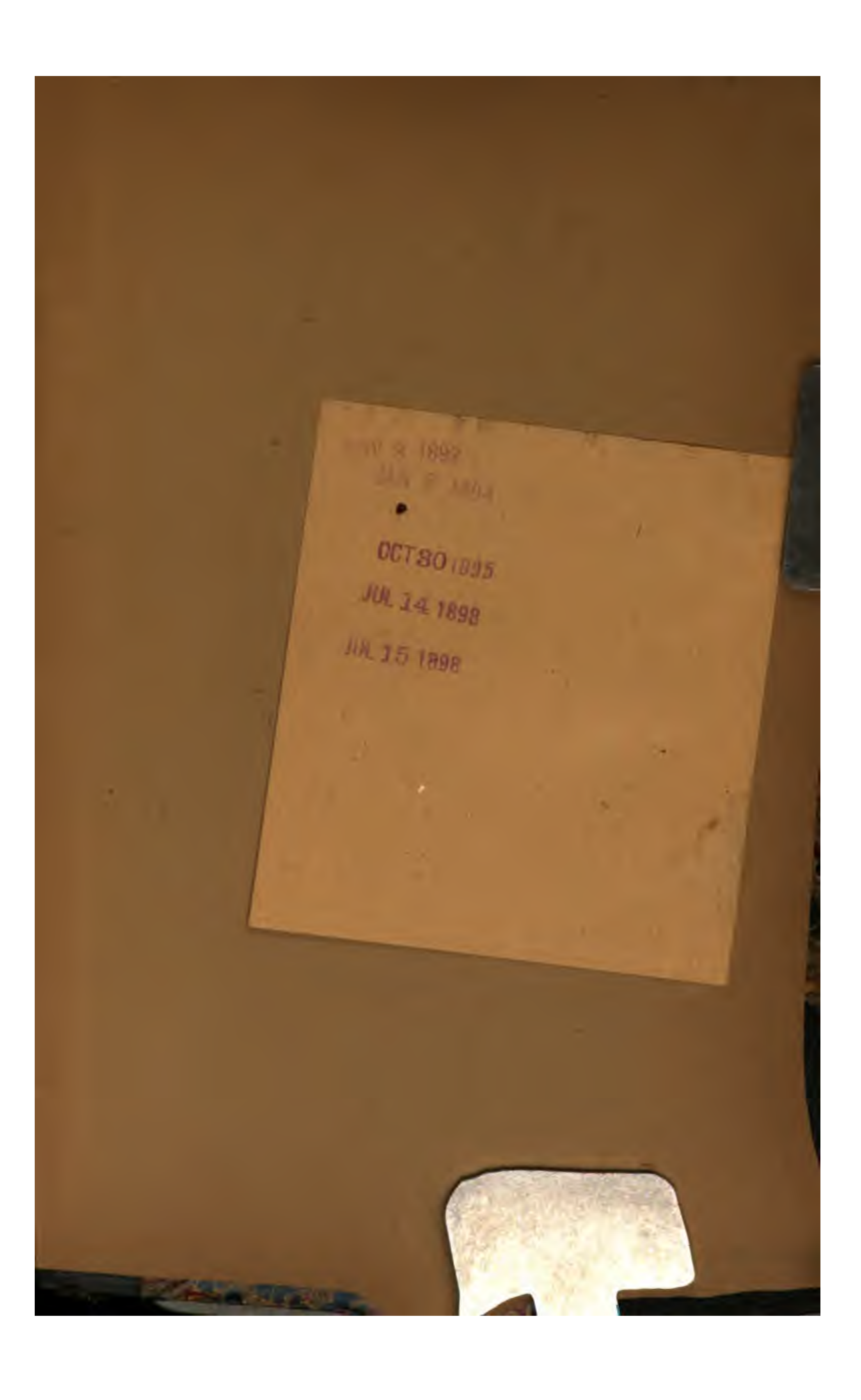
Zinn.

Zirkon.

Druckfehler-Berichtigungen.

Seite		Zeile		von		lies	
Seite	49	Zeile	5	von	unten	lies	„Bleisulfat" statt „Bleisulfalt"
„	55	„	12	„	„	„	„vom" statt „von"
„	72	„	13	„	oben	„	„erforderlich" statt „erorderlich"
„	79	„	9	„	„	„	„Maassanalyse" statt „Maasanalyse"
„	136	„	5	„	unten	„	„maassanalytisch" statt „maasanalytisch"
„	193	„	14	„	„	„	„vorher-" statt „vorner"
„	285	„	5	„	„	„	„lauge" statt „lange"
„	386	„	6	„	„	„	„A" statt „t"
„	387	„	1	„	oben	„	„desselben" statt „derselben"
„	387	„	1	„	„	„	$\frac{100 . Cl_4}{4 J}$ statt $\frac{100 Cl_2O}{4 J}$
„	387	„	2	„	„	„	„at" statt „die Differenz der beiden Titrirungen"
„	393	„	2	„	„	„	„Natriumarseniat" statt „Natriumarsenit"
„	393	„	6	„	„	„	„0,003537 g = 1 Procent Chlor" statt „0,003537 g Chlor".





OCT 30 1895
JUL 14 1898
JUL 15 1898

